

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NOVAS
NANOESTRUTURAS DE CARBONO ATRAVÉS DE
SIMULAÇÃO MOLECULAR**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Julian Francisco Rama Vieira Silveira

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS DE NOVAS
NANOESTRUTURAS DE CARBONO ATRAVÉS DE
SIMULAÇÃO MOLECULAR**
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Julian Francisco Rama Vieira Silveira

Dissertação de mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Área de concentração: Engenharia de Sistemas: Projeto, Simulação, Controle e Otimização.

Orientador: Prof. Dr. André Rodrigues Muniz

Porto Alegre

2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

ESCOLA DE ENGENHARIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a dissertação “Estudo de Propriedades Mecânicas de Novas Nanoestruturas de Carbono Através de Simulação Molecular”, elaborada por Julian Francisco Rama Vieira Silveira como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Jorge Rodolfo Silva Zabadal

Prof^a. Dr^a. Naira Maria Balzaretto

Prof. Dr. Ricardo Paupitz Barbosa dos Santos

AGRADECIMENTOS

À minha esposa, Daniela, minha mãe, Sirlei, minha família e amigos, pelo amor, apoio e amizade.

Ao meu orientador, André, pelo conhecimento transmitido, paciência e dedicação.

Ao Centro Nacional de Supercomputação e seus funcionários, por disponibilizar o uso de seus equipamentos e pelo suporte oferecido durante a elaboração deste trabalho.

Aos professores e funcionários do Departamento de Engenharia Química e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFRGS por oferecer suporte e estrutura para a realização deste trabalho.

Ao CNPQ, pela bolsa de mestrado.

RESUMO

Nas últimas décadas, foram descobertas e estudadas diversas nanoestruturas baseadas em carbono, como os fulerenos, os nanotubos de carbono e o grafeno. Estas apresentam um conjunto de propriedades físicas excepcional, com vasto potencial de aplicação no desenvolvimento de novas tecnologias. Estes materiais também têm servido como blocos fundamentais para a criação de novas nanoestruturas, com propriedades físicas diferenciadas, que podem ser modificadas e controladas visando aplicações específicas. Estudos experimentais recentes nesta área são promissores, porém falta um maior entendimento fundamental destas novas estruturas e suas propriedades. O objetivo deste trabalho é propor novas nanoestruturas alternativas baseadas em carbono, buscar um melhor entendimento da estrutura de nanomateriais recentemente sintetizados e reportados na literatura e avaliar suas propriedades mecânicas através de simulações de dinâmica molecular, de modo a verificar se apresentam potencial para serem aplicados em dispositivos práticos no qual alta resistência mecânica e leveza sejam necessárias. Foram estudadas três classes de estruturas: superestruturas à base de anéis feitos com nanotubos de carbono (nanocorrentes e nanogrades) propostas neste trabalho, estruturas híbridas combinando grafeno e nanotubos, de forma a buscar uma estrutura mais resistente, reportadas recentemente na literatura (chamada de grafeno *rebar*), e superestruturas ramificadas utilizando nanofilamentos de diamante (*diamond nanothreads*) também sintetizados em estudos recentes. As superestruturas à base de anéis apresentaram excelentes propriedades mecânicas, apresentando resistência mecânica superior a materiais convencionais, porém com grande elasticidade, o que deve motivar mais estudos sobre essa emergente classe de nanomateriais. Os testes com o grafeno *rebar* permitiram demonstrar o conceito característico da estrutura híbrida, onde os nanotubos agem como reforço estrutural para o grafeno. Finalmente, com base nos testes realizados, as superestruturas feitas a partir de nanofilamentos de diamante se mostraram instáveis para possível aplicação, tal que novas configurações devem ser buscadas. Estes resultados trazem um maior entendimento sobre a relação entre estrutura e propriedades destes nanomateriais, motivando futuros estudos teóricos e experimentais envolvendo a aplicação destas no desenvolvimento de novas tecnologias.

ABSTRACT

Several carbon-based nanostructures have been discovered and studied in the last decades, such as fullerenes, carbon nanotubes and graphene. These materials exhibit an outstanding set of physical properties, which can be applied in the development of new technologies. The same materials have also been used as building blocks for creating new nanostructures with different physical properties, which can be modified and controlled towards specific applications. Recent experimental studies in this area are promising, but a greater fundamental understanding of these new structures and their properties are still elusive. The objective of this dissertation is to propose novel carbon-based nanostructures, to obtain a better understanding of the structure of newly synthesized nanomaterials reported in the literature, and evaluate their mechanical properties using molecular dynamics simulations, in order to evaluate their suitability for the development of practical devices where strong and light-weight materials are required. Three types of carbon nanostructures were studied: superstructures based on rings made out of carbon nanotubes (nanochains and nanofences) proposed in this work, hybrid structures combining graphene and nanotubes, recently reported in the literature (called *graphene rebar*), and branched superstructures using diamond nanothreads (also synthesized in recent studies). Ring-based CNT superstructures exhibited excellent mechanical properties under tensile strain, with superior mechanical resistance compared to conventional materials, but with great elasticity. Tests with rebar graphene demonstrated that the nanotubes act as structural reinforcement for graphene. Finally, the branched superstructures based on diamond nanothreads proposed in this study were not stable, and alternatives should be investigated in the future. These results provide a better understanding of the relationship between structure and properties of the investigated nanomaterials, motivating future theoretical and experimental studies regarding their application in the development of new technologies

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Alótropos de Carbono	3
2.2 Nanoestruturas de Carbono	6
2.3 Nanoestruturas Híbridas e Superestruturas de Carbono.....	11
2.4 Ciência de Materiais Computacional	13
3. METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	15
3.1 Simulações de Dinâmica Molecular.....	15
3.2 Criação das Estruturas Atômicas.....	16
3.2.1 Nanocorrentes e nanogrades.....	17
3.2.2 Híbridos grafeno-nanotubo (<i>carbon nanotube – graphene</i>).....	19
3.2.3 Nanofilamentos de diamante (<i>diamond nanothreads</i>)	20
3.3 Descrição dos Testes Realizados por Dinâmica Molecular	21
3.3.1 Relaxação estrutural e estabilização da estrutura	21
3.3.2 Testes de deformação mecânica	23
4. RESULTADOS.....	25
4.1 Testes para Validação do Potencial e Metodologia.....	25
4.2 Anéis Formados a Partir de Nanotubos de Carbono	28
4.2.1 Estabilidade de anéis formados a partir de nanotubos de carbono	28
4.2.2 Nanocorrentes - Teste de convergência.....	35
4.2.3 Nanocorrentes - Avaliação da influência dos diâmetros de anel e nanotubo	40
4.2.4 Nanocorrentes – Avaliação da influência da presença de defeitos.....	46
4.2.5 Nanocorrentes – Sumário dos diferentes comportamentos observados	48
4.2.6 Nanocorrentes – Avaliação da influência da presença de reforços	50
4.2.7 Nanogrades.....	56
4.3 Híbridos Grafeno-Nanotubo (CNTG)	60
4.4 Nanofilamentos de Diamante	71
5. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....	76
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Em 1959, o físico Richard Feynman deu início à era da nanotecnologia ao falar sobre a ideia de criar no nível atômico. Não mais bastava reduzir uma planta ou uma raiz a pó, como o homem fez até então em sua história. Era necessário criar, manipular, inserir, remover, em escala atômica.

A partir deste ponto e adentrando a era da informática esta tendência continuou através produção de *microchips* de silício cada vez menores. Entretanto, barreiras e limitações estão à vista. À medida que a tecnologia atual se aproxima de sua saturação, é vital que pesquisa de alto nível seja realizada para viabilizar a tecnologia seguinte. Neste contexto, as nanoestruturas de carbono descobertas e caracterizadas nas últimas três décadas (fulerenos, nanotubos de carbono e grafeno) apresentam grande potencial para participar decisivamente desta transição.

Entretanto, em três décadas de pesquisa, pouco impacto foi causado na indústria. As poucas aplicações que se viram iminentes claramente não utilizavam esses materiais ao seu pleno. Fatores como custo e dificuldade de controle na produção foram alguns dos obstáculos encontrados na aplicação destas nanoestruturas em dispositivos inovadores.

Estas estruturas se destacaram devido à natureza versátil do carbono, que permite a existência de diversas formas de carbono na natureza, seja em compostos orgânicos ou em sua forma pura, e permite a síntese de inúmeras outras em laboratório. Com essa perspectiva, surgiram estudos sobre novas nanoestruturas, combinando materiais existentes (fulereno, nanotubo de carbono e grafeno) de diversas maneiras. Estas apresentam potencial para contornar alguns dos problemas citados anteriormente e, ao mesmo tempo, oferecer novos materiais apresentando variados conjuntos de propriedades. Entretanto, um entendimento fundamental destas estruturas ainda é necessário.

Nesse contexto, o objetivo desta dissertação é utilizar simulações de dinâmica molecular na investigação de diversas novas nanoestruturas baseadas em carbono, visando ampliar o entendimento sobre estruturas já existentes e propor novos materiais com um conjunto de propriedades interessante, que possam ser utilizados no desenvolvimento de novas tecnologias no futuro.

Uma revisão sobre o elemento carbono, seus alótropos e nanoestruturas existentes é apresentada no Capítulo 2. O Capítulo 3 aborda a metodologia utilizada na geração das estruturas a serem investigadas e nas simulações de dinâmica molecular. Os resultados obtidos nos diferentes estudos são apresentados e discutidos no capítulo 4. Ao final, o Capítulo 5 mostra as considerações finais, além de sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão introduzidos e discutidos diversos conceitos relevantes aos estudos desenvolvidos nesta dissertação. Primeiramente, serão apresentados de forma sucinta os alótropos e nanoestruturas de carbono existentes, contextualizando o objeto de estudo desta dissertação. Na sequência, será brevemente discutido como ferramentas de ciência de materiais computacional podem ser empregadas no desenvolvimento e aprimoramento de novos nanomateriais.

2.1 Alótropos de Carbono

O carbono é conhecido pelo homem desde o tempo pré-histórico, quando era predominantemente encontrado sob a forma de carvão, que lhe rendeu seu nome, derivado de *Carbo*, latim para carvão (West, 2008).

O carbono é sem dúvida um dos elementos mais importantes na Terra, sendo base para uma infinidade de compostos orgânicos, além de ser encontrado em menor quantidade em outras formas como minerais e sais. Os combustíveis não renováveis essenciais para a manutenção do nosso estilo de vida tem como base o carbono (Figura 2.1). Paralelamente, um dos maiores desafios ambientais das últimas décadas foi causado pelo excesso de dióxido de carbono na atmosfera. O ciclo do carbono, onde o dióxido de carbono se converte em carboidratos e vice-versa, processo essencial para a manutenção da vida no planeta, é mais um exemplo da importância do elemento e sua relevância para a humanidade (West, 2008).



(a)

(b)

Figura 2.1 – Substâncias comuns formadas de carbono: (a) carvão mineral e (b) petróleo (Fonte: Scientific American, 2015).

O carbono começou a ser foco de pesquisa graças a Lavoisier no século 18, e diversas de suas propriedades e características começaram a vir à tona, como a existência de seus diversos alótropos com propriedades radicalmente diferentes.

O carbono é o 14º elemento mais abundante na Terra, compondo 0,048% de sua superfície. Além disso, é o 6º elemento mais abundante no universo, atrás apenas de hidrogênio, hélio, oxigênio, neônio e nitrogênio (Krebs, 2006).

O carbono é classificado como não metal, tetravalente, com peso atômico de 12,011 u. É o primeiro elemento da coluna IV, contendo 6 elétrons, 4 deles na camada de valência. Sua configuração eletrônica permite a formação de três hibridizações diferentes envolvendo os orbitais s e p da camada de valência; sp , sp^2 e sp^3 , conforme ilustrado na Figura 2.2. Esta característica é fundamental à versatilidade deste elemento, levando à existência de várias formas de carbono na natureza e possibilitando a síntese de inúmeras outras em laboratório, podendo apresentar propriedades radicalmente diferentes entre elas (Sharon e Sharon, 2010).

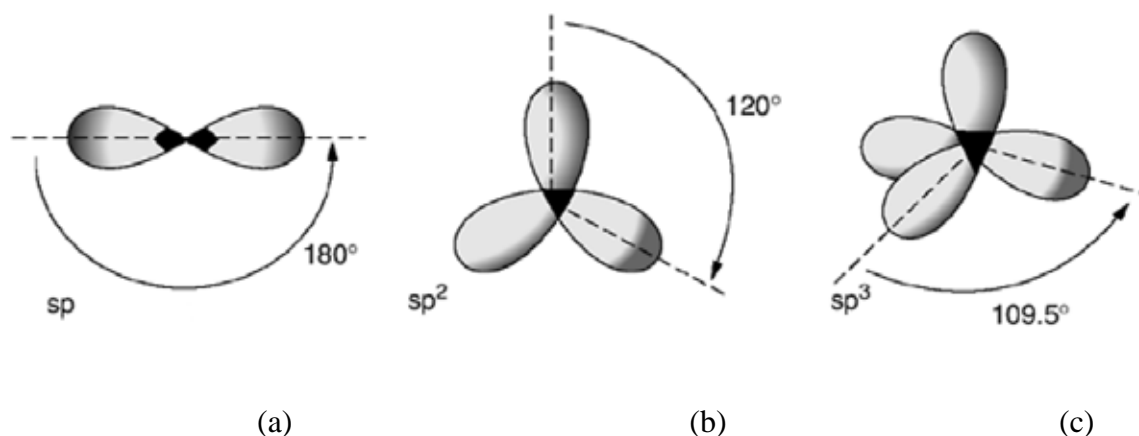


Figura 2.2 – Disposição dos orbitais nas diferentes hibridizações dos átomos de carbono: (a) linear (sp), (b) trigonal plana (sp^2) e (c) tetraédrica (sp^3) (Fonte: Sharon e Sharon, 2010, editado pelo autor).

O carbono pode existir na forma pura de diversas maneiras na natureza, seja em estruturas amorfas ou formando estruturas cristalinas. Os alótropos mais comuns são o grafite e o diamante, existindo diversas outras sintetizadas em laboratório, como o Lonsdaleite ou diamante hexagonal (Fron del, 1967), o BCT-C4 (Umamoto *et al.*, 2010), entre outras. O elemento carbono também pode se arranjar formando uma série de nanoestruturas – materiais com comprimentos característicos na escala de nanômetros, como será discutido na próxima seção.

O grafite é composto por folhas feitas a partir de carbono hibridizado em sp^2 , unidas por fracas forças de Van der Waals conforme ilustrado na Figura 2.3. O grafite é opaco, de coloração escura, de baixíssima dureza, característica que levou ao seu uso como lubrificante seco, e é condutor de eletricidade. Suas características permitiram o nascimento da escrita, à medida que ao sofrer abrasão de uma superfície, suas camadas deslizam umas sobre as outras. Estas camadas, como será discutido posteriormente neste capítulo, são denominadas folhas de grafeno.

O diamante, por outro lado, é composto de ligações C–C hibridizadas em sp^3 , com os átomos de C arranjados em duas redes FCC interpenetrantes. O diamante é conhecido como um dos materiais mais duros do planeta, sendo translúcido, de cor clara, isolante elétrico, e excelente condutor térmico. Sua resistência mecânica e translucidez são vinculadas à ausência de defeitos na estrutura, assim como seu valor agregado.

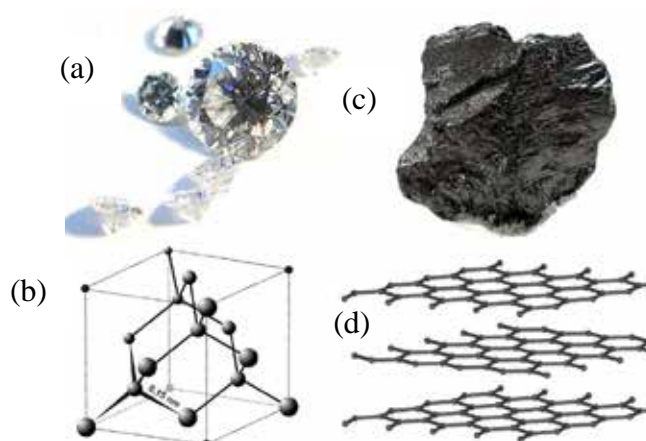


Figura 2.3 – (a) Imagem de uma amostra de diamante, (b) estrutura atômica do diamante, (c) Imagem de uma amostra de grafite, (d) estrutura atômica do grafite (Fonte: Wikicommons, 2009).

2.2 Nanoestruturas de Carbono

A nanotecnologia é uma das principais vertentes do desenvolvimento tecnológico das últimas três décadas. Nanomateriais atraem um grande número de pesquisadores devido a suas propriedades físicas diferenciadas, que possibilitam sua futura aplicação no desenvolvimento de tecnologias revolucionárias em virtualmente qualquer área da indústria. Dentre estes materiais destacam-se os nanomateriais baseados em carbono, devido à sua grande versatilidade.

A primeira classe de nanoestruturas de carbono descoberta foram os fulerenos, inicialmente sintetizados em 1985 por um grupo de pesquisadores que estavam estudando *clusters* de carbono e se depararam com um *cluster* particularmente estável, com estrutura semelhante a uma bola de futebol (Kroto *et al.*, 1985). A família dos fulerenos compreendem estruturas em forma de gaiola de diferentes simetrias, contendo variados números de átomos de carbono. A estrutura atômica do seu membro mais conhecido, o C_{60} , é ilustrada na Figura 2.4.

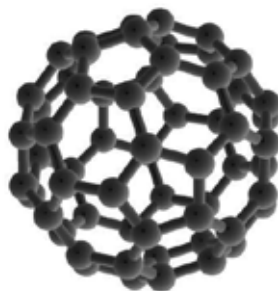


Figura 2.4 – Estrutura atômica do fulereno (C_{60})

Os fulerenos apresentam propriedades químicas, eletrônicas e óticas excepcionais, porém, eles ainda não causaram um impacto diretamente no mercado. Sua síntese, no entanto, estimulou fortemente a pesquisa de outras nanoestruturas à base de carbono.

Outra classe de nanoestruturas são os chamados nanotubos de carbono (CNT). Um CNT consiste em uma camada de um átomo de espessura de carbono arranjado em uma rede hexagonal (ligações C–C hibridizadas em sp^2), enrolado sobre si, como pode ser visto na Figura 2.5. Esta camada pode ser descrita como uma lâmina de grafeno, unidade estrutural básica do grafite. Os primeiros nanotubos de carbono foram sintetizados por Iijima e Ichihashi (1991), seis anos após o fulereno. Ao contrário deste, que viu suas propriedades interessantes não atingirem as expectativas esperadas fora do contexto do laboratório, os nanotubos tiveram um começo mais promissor, com um volume crescente de publicações, patentes e estudos sobre o novo material.



Figura 2.5 – Estrutura atômica de um nanotubo de carbono em diferentes perspectivas

Nanotubos são divididos em duas categorias: nanotubos de parede única – SWCNT (*Single-Walled Carbon NanoTubes*), contendo uma única camada, e nanotubos de paredes múltiplas – MWCNT (*Multi-Walled Carbon NanoTubes*), contendo um arranjo de 2 ou mais tubos concêntricos.

A estrutura elementar do nanotubo altera significativamente suas propriedades. A maneira como a folha de grafeno é enrolada para a formação do nanotubo gera estruturas com propriedades físicas variadas (Dresselhaus *et al*, 1995). Sua estrutura é caracterizada pela sua quiralidade, relacionada ao ângulo entre a rede hexagonal e o eixo central do nanotubo conforme ilustrado na Figura 2.6, que por sua vez define o diâmetro e suas propriedades eletrônicas. A quiralidade do nanotubo é definida por dois inteiros (n,m).

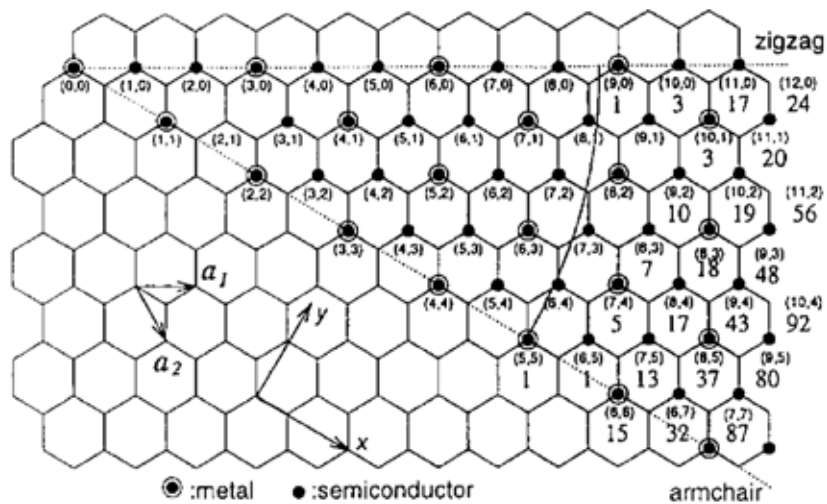


Figura 2.6 – Visualização das possibilidades de formação de nanotubos a partir do vetor quiral, onde cada ponto corresponde a valores distintos de (n,m) . (Dresselhaus *et al.*, 1995)

Nanotubos cujos valores de n e m são iguais são denominados nanotubos *armchair*, como exemplificado na Figura 2.7(a). Se um dado nanotubo tiver $m = 0$, conforme ilustrado na Figura 2.7(b), será definido como *zigzag*. Para quaisquer outros valores de n e m , será classificado como quiral (*chiral*); um exemplo é mostrado na Figura 2.7(c).

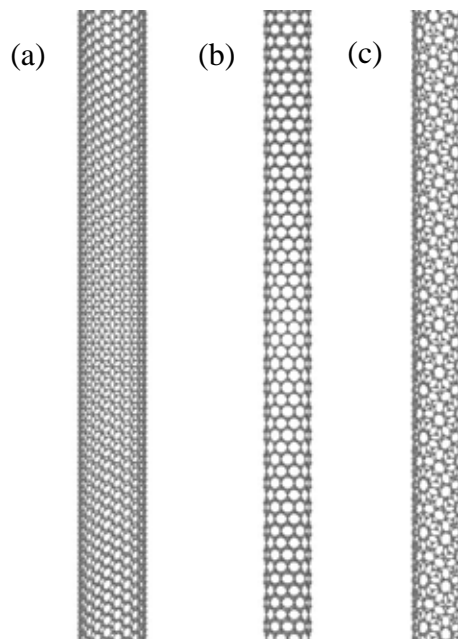


Figura 2.7 – (a) Estrutura atômica de um nanotubo *armchair* (10,10). (b) Estrutura atômica de um nanotubo *zigzag* (10,0). (c) Estrutura atômica de um nanotubo *chiral* (10,4).

Suas propriedades físicas despertaram grande entusiasmo de pesquisadores. Com uma resistência a tração 10 vezes maior que outras fibras industriais, acompanhado de sua

versatilidade eletrônica, o material alcançou grande destaque como potencialmente revolucionário na produção de compósitos, resinas e microeletrônicos (De Volder *et al*, 2013).

No entanto, o entusiasmo foi um tanto precipitado. A manutenção das propriedades de interesse de nanotubos de carbono em maior escala e sua produção em nível industrial provou ser um desafio que ainda não foi superado. Isso ocorre devido à dificuldade de controlar o processo de produção e as características do material, tanto em sua estrutura elementar (diâmetro, quiralidade) como em sua estrutura macroscópica (comprimento, alinhamento entre tubos, conexões). Isso levou a resultados e aplicações abaixo do esperado, porém contínuos investimentos em pesquisa e novas tecnologias desenvolvidas podem contornar estes problemas no futuro.

O grafeno é uma estrutura bidimensional cristalina de átomos de carbono arranjados em rede hexagonal, ligados por ligações hibridizadas em sp^2 , conforme ilustrado na Figura 2.8. Lâminas de grafeno são as unidades fundamentais da estrutura do grafite, conforme mostrado na seção anterior, e também pode ser visto como um nanotubo desenrolado em um plano. Apesar de sua existência ter sido teorizada há mais de 50 anos (Boehm *et al*, 1962), muitos pesquisadores acreditavam que seria impossível que sua estrutura fosse estável, e que este simplesmente se enrolaria para formar um nanotubo ou estrutura similar. Isso mudou em 2004, quando Geim, Novoselov e colaboradores (Novoselov *et al*, 2004) demonstraram o isolamento de uma única camada de grafeno, empregando um processo extraordinariamente simples, utilizando fita adesiva e uma amostra de grafite. Este trabalho também reportou os primeiros resultados sobre propriedades eletrônicas do novo material, que é o seu diferencial, e que caso sejam completamente aproveitadas, abrem espaço para aplicações tecnológicas até então nunca imaginadas (Geim, 2009).

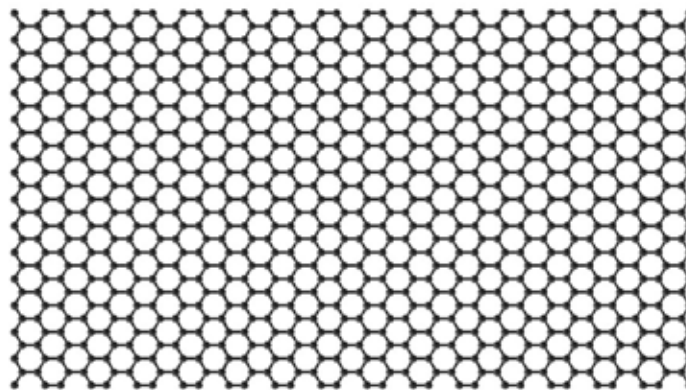


Figura 2.8 – Estrutura atômica de uma folha de grafeno

A partir desta síntese, o número de estudos científicos e patentes sobre grafeno aumentou exponencialmente (Noordem, 2011). O material demonstrou propriedades incríveis que o tornaram um dos maiores focos de pesquisa em nanotecnologia atualmente. Assim como o nanotubo de carbono, o grafeno também apresentou propriedades mecânicas, eletrônicas, térmicas e óticas excepcionais. A grande questão é se o grafeno, ao contrário dos nanomateriais estudados anteriormente, pode atingir as expectativas colocadas sobre ele.

A experiência prévia com o nanotubo de carbono pode ser um grande aliado na pesquisa sobre grafeno. A grande expectativa em cima das tecnologias que poderiam ser alcançadas com nanotubos causou certa decepção à medida que, inicialmente, apenas aplicações relativamente simples se aproximavam da viabilidade de produção industrial. O grafeno tem certas vantagens sobre o nanotubo, como a facilidade de manuseio e produção (Noordem, 2011), mas a principal pode ser vista como uma “vacinação” contra expectativas irreais, que pode auxiliar a tecnologia a progredir de maneira mais saudável, levando, possivelmente, a resultados superiores.

Idealmente, muitas possíveis aplicações do grafeno estão na área de nanoeletrônica. Seu conjunto de propriedades, combinado com a iminente saturação da tecnologia à base de silício fazem do grafeno um candidato em potencial para substituir o chip à base de silício por chips progressivamente menores, mais eficientes e com menor geração de calor. (Noordem, 2011) Apesar de todo o potencial que o material teoricamente possui, suas aplicações mais próximas de se tornarem realidades surgem gradualmente. Muitas das aplicações mais conceituadas como em telas flexíveis e outros eletrônicos de alto nível necessitam de grafeno de alta qualidade e em grande quantidade.

Atualmente, existem diversos métodos de síntese de grafeno, cada um gerando materiais com particularidades diferentes, causadas por defeitos e contornos de grão. Além disso, as características de cada método levam a diferentes capacidades produtivas, com variedades mais uniformes de grafeno tendo um custo maior e capacidade produtiva menor. Por exemplo, a exfoliação mecânica do grafeno gera grafeno com mínimas imperfeições, porém é inviável para produção em larga escala. Deposição Química de Fase Vapor (*Chemical Vapour Deposition*, ou CVD) é capaz de gerar grandes folhas de grafeno, porém o grafeno produzido é naturalmente policristalino, que contém contornos de grão e falhas, que

acabam reduzindo as propriedades mecânicas e eletrônicas do material (Novoselov *et al*, 2012).

A falta de um método de síntese eficiente e em grande escala é a principal barreira de entrada do grafeno no mercado. Desta forma, o trajeto do grafeno no mercado se inicia em tecnologias menos impactantes, que utilizam o grafeno com mais defeitos e maior capacidade produtiva. Um exemplo de aplicação viável atualmente são tintas condutíveis (Novoselov *et al*, 2012). Futuramente, com métodos de produção mais avançados, o material poderá atingir as expectativas criadas sobre ele.

2.3 Nanoestruturas Híbridas e Superestruturas de Carbono

Além de poderem ser empregadas diretamente no desenvolvimento de novas tecnologias e dispositivos, conforme discutido na seção anterior, as nanoestruturas de carbono apresentadas podem ser vistas como “blocos fundamentais” para criação de novos materiais com propriedades modificadas e aprimoradas para aplicações específicas, criando assim novos campos de aplicação. Diversos processos podem ser utilizados de forma a alterar as propriedades de nanotubos de carbono e grafeno, como funcionalização química, irradiação, aplicação de altas pressões entre outros. Os mesmos podem até combinar entre si, formando estruturas mais complexas. Como resultado, pode-se obter diferentes estruturas, como, por exemplo, as chamadas *nanoestruturas híbridas* e as *superestruturas* (Lv *et al*, 2014).

As nanoestruturas tradicionais abordadas anteriormente continham exclusivamente ligações sp^2 . Nanoestruturas híbridas de carbono foram concebidas como a união de um ou mais domínios destas nanoestruturas, através de ligações covalentes (uma interface de ligações sp^3 , por exemplo) ou forças de van der Waals. O objetivo é tanto criar estruturas com propriedades diferenciadas, a fim de possibilitarem a criação de dispositivos inéditos, e/ou que atinjam maiores dimensões tal que possam ser mais efetivamente usadas no desenvolvimento de dispositivos práticos, contornando as dificuldades encontradas na aplicação de grafeno e nanotubos.

Lv e colaboradores (2014) classificaram tais estruturas híbridas em dois tipos: à base de CNTs e à base de grafeno. A primeira consiste basicamente de nanotubos funcionalizados e/ou tratados em um ambiente altamente oxidante, a fim de causar o aparecimento de seções

de grafeno conectadas nas paredes internas ou externas do nanotubo, conforme ilustrado na Figura 2.9. A maior área superficial destas estruturas faz com que estas sejam candidatas para uso em catalisadores (Lv *et al*, 2014).

Estruturas à base de grafeno, por outro lado, podem ser divididas em estruturas bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D). Híbridos de grafeno 3D geralmente consistem de folhas de grafeno pontuadas por CNTs perpendicularmente a folha, como na Figura 2.9(c). Esta estrutura, conhecida corriqueiramente como “floresta”, tem como vantagem a extensa área superficial quando comparada ao grafeno convencional. Estas estruturas geraram interesse de pesquisadores para novas aplicações como captura de gases e na produção de supercapacitores.

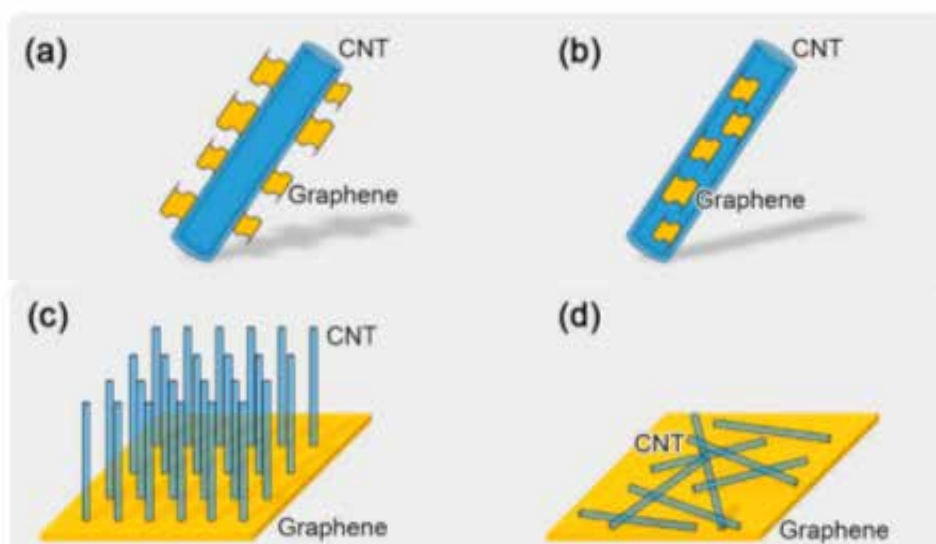


Figura 2.9 – Exemplos de nanoestruturas híbridas de carbono (Fonte: Lv *et al*, 2014)

Por outro lado, híbridos de grafeno 2D consistem de nanotubos dispostos horizontalmente sobre uma folha de grafeno, como exemplificado na Figura 2.9(d). O objetivo deste tipo de estrutura é reforçar a estrutura do grafeno policristalino e aprimorar a condutividade elétrica prejudicada por defeitos de grão. Um exemplo de trabalho recente e relevante sobre este tipo de estrutura é o de Tour *et al* (2014), denominado *Rebar Graphene*. Neste trabalho foi sintetizado um híbrido de grafeno e nanotubos, onde os últimos agem como reforço estrutural, gerando um material com propriedades mecânicas e eletrônicas superiores e permitindo que uma lâmina de 1 cm² seja sintetizada e transferida para um substrato sem o uso de um polímero, algo que era muito limitante a medida que o polímero deixava resíduos no material e comprometia suas propriedades. Este trabalho é um exemplo de como o estudo

de híbridos pode gerar progresso científico palpável, porém apenas a síntese do material não é o suficiente. É necessário aprofundar a abordagem teórica por trás destas estruturas, a fim de melhor entendê-las, permitir um maior controle das propriedades finais, e então desenvolver processos para produção em maior escala.

Superestruturas de carbono são estruturas onde as diversas nanoestruturas tradicionais se unem através de outros meios, como forças de Van der Waals, formando estruturas mais complexas, com maiores dimensões características. O grafite pode ser visto como uma superestrutura composta de folhas de grafeno. Outros exemplos existem como as *peapods* (nanotubos que abrigam dentro de si um ou mais fulerenos), *nanotube yarns* (fios feitos enrolando nanotubos uns sobre os outros como uma corda), entre outros. (Georgakilas *et al.*, 2015)

O uso de superestruturas pode ser uma solução para o limite de dimensões encontrado por nanoestruturas tradicionais, potencialmente atingindo a ordem de centímetros. O desafio é manter pelo menos parcialmente as propriedades físicas que agregaram valor a esses materiais no início.

Em ambos os casos, o conceito de estrutura híbrida ou superestrutura foi proposto como uma alternativa à aplicação direta de grafeno ou nanotubos isolados, tendo como resultado uma estrutura com propriedades atrativas que mostra grande potencial para estudos futuros. Apesar de resultados até agora positivos, tem-se muito a entender como tais estruturas são formadas ou como seus átomos estão ligados, de forma a permitir um melhor desenvolvimento das técnicas de síntese, tal que as propriedades finais possam ser facilmente controladas, abrindo assim as portas para sua produção em maior escala e aplicação na criação de tecnologias inovadoras.

2.4 Ciência de Materiais Computacional

As técnicas de caracterização experimental utilizadas após a síntese de nanomateriais, apesar de trazerem uma variedade de informações a respeito dos mesmos, podem não oferecer o grau de detalhamento necessário para compreender plenamente a constituição de uma nanoestrutura híbrida. Muitas vezes, trabalhos experimentais relativos à síntese dessas estruturas recorrem a especulações para caracterizar em maiores detalhes o material

resultante. O trabalho envolvendo a síntese e caracterização do *Rebar Graphene* (Tour *et al.*, 2014) citado anteriormente é um exemplo disso, no qual a forma como se dá a união entre os domínios não é completamente identificada. Uma maneira de se buscar respostas mais conclusivas, complementando resultados experimentais, e até mesmo estimulando novos trabalhos dessa natureza é através do uso de ferramentas computacionais de modelagem e simulação molecular, ou ainda, de métodos de ciência de materiais computacional. Através destas, podemos avaliar em detalhes a estrutura atômica destes materiais e sua relação com as propriedades físicas apresentadas, viabilizando assim estudos exploratórios que auxiliam na proposição e compreensão de novas nanoestruturas.

Existem diversos métodos usados em ciência de materiais computacional, cada qual embasado em diferentes teorias e com diferentes graus de complexidade, permitindo o estudo de diferentes grupos de propriedades em diferentes escalas, desde uma descrição do ponto de vista atomístico até o limite do contínuo. Em nanoestruturas, devido a sua natureza (comprimentos característicos na ordem de poucos nanômetros), métodos atomísticos são os mais adequados, destacando-se os métodos de dinâmica molecular (Rapaport, 2004), Monte Carlo (Frenkel e Smit, 2001) e teoria do funcional da densidade (DFT) (Martin, 2004).

O método de Dinâmica Molecular clássica, utilizado nesta dissertação, pode ser aplicado em sistemas contendo até milhões de átomos, porém ele é limitado a informar propriedades estruturais, mecânicas e de transporte, devido a sua descrição clássica dos átomos do sistema, não permitindo prever propriedades eletrônicas, magnéticas e óticas, por exemplo. Por outro lado, o método DFT, baseado em conceitos de mecânica quântica, permite obter informações sobre a estrutura atômica e eletrônica do material, e conseqüentemente a estimativa de uma gama maior de propriedades, porém com um custo computacional mais elevado, e conseqüentemente só pode ser utilizado em sistemas com no máximo poucas centenas de átomos. O método DFT, por ser baseado em primeiros princípios, é também uma ferramenta que permite prever de forma confiável a existência de novos materiais, mesmo antes de serem sintetizados em laboratório. Dependendo da natureza do material e das propriedades de interesse, aplica-se o método que seja o mais adequado, sendo que muitas vezes ambos são utilizados de forma complementar. Maiores detalhes da metodologia empregada serão apresentados no Capítulo 3.

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA COMPUTACIONAL

Neste capítulo será descrita a metodologia utilizada neste trabalho, abordando a criação das estruturas e os testes realizados. Inicialmente, é apresentada a metodologia de dinâmica molecular. Após, são abordadas as estruturas que foram propostas e a forma como foram construídas, assim como os testes que foram realizados e as propriedades que foram determinadas.

3.1 Simulações de Dinâmica Molecular

Um dos métodos mais usados em ciência de materiais computacional é a dinâmica molecular (*Molecular Dynamics*), que trata o sistema do ponto de vista atômico. Simulações de dinâmica molecular clássica consistem na resolução das equações de movimento (2ª Lei de Newton) para um sistema de N corpos, onde N é o número de átomos em um sistema:

$$m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N F_{ij} \quad (3.1)$$

$$F_{ij} = -\nabla U(r_{ij}) \quad (3.2)$$

sendo x_i o vetor posição e m_i a massa de cada átomo i do sistema, e r_{ij} a distância entre dois átomos i e j . O termo F_{ij} corresponde às forças de interação (intra e intermoleculares) entre os átomos do sistema, obtida através de uma função $U(r_{ij})$ chamada de *potencial interatômico*, que busca descrever de forma empírica as interações relevantes. A partir da resolução deste conjunto de equações, temos como resultado a posição x_i e velocidade v_i de cada um dos átomos ao longo da simulação. Com esses resultados, podemos utilizar relações de mecânica estatística para obter propriedades de interesse do sistema (Rapaport, 2004) e podemos gerar imagens virtuais e animações que ilustram o comportamento dinâmico do mesmo. O método de dinâmica molecular é amplamente utilizado na predição da estrutura e propriedades físicas de biomoléculas, materiais cristalinos e nanoestruturados, no escoamento de fluidos confinados, na investigação de mecanismos de reação, entre outros (Rapaport, 2004).

A seleção de um potencial interatômico apropriado, parametrizado especificamente para um ou mais elementos químicos, é essencial para garantir uma simulação que descreva precisamente a estrutura e propriedades das estruturas sujeitas à investigação. Nos estudos a serem apresentados, as estruturas são formadas por carbono e hidrogênio, portanto são necessários potenciais parametrizados para estes elementos, que permitam uma predição precisa da estrutura atômica (comprimentos e ângulos de ligação, energias relativas, etc.) de alótropos e nanomateriais assim como de suas propriedades mecânicas. Além do mais, devem prever a formação e quebra de ligações químicas por ação de forças mecânicas externas, presentes nos testes a serem descritos na próxima seção.

Para o trabalho desenvolvido foi empregado o potencial AIREBO (Stuart *et al.*, 2000), um potencial que de múltiplos corpos que descreve de forma automática a hibridização das ligações, o número de coordenação, e a quebra de ligações. Desta forma, atende os critérios listados anteriormente, e é tradicionalmente empregado em estudos de dinâmica molecular envolvendo nanoestruturas à base de carbono (Zhao *et al.*, 2009; Pei *et al.*, 2010, Grantab *et al.*, 2010; Machado *et al.*, 2013). Este potencial é formulado através da equação abaixo,

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} [E_{ij}^{REBO} + E_{ij}^{LJ} + \sum_{k \neq i, j} \sum_{l \neq i, j, k} E_{ij}^{TORSION}], \quad (3.3)$$

incluindo contribuições do potencial reativo REBO, associado às interações intramoleculares (ligações covalentes), do potencial Lennard-Jones, associado às interações intermoleculares (forças de van der Waals), e um potencial de torção de ligações, de forma a representar ângulos preferenciais de estruturas de carbono em diferentes hibridizações.

3.2 Criação das Estruturas Atômicas

Neste trabalho, foram estudadas diversas nanoestruturas de carbono com base em dois objetivos:

- Investigar nanoestruturas cuja síntese foi demonstrada em resultados experimentais, buscando ampliar o entendimento fundamental destas;
- Propor novas estruturas (ainda inexistentes), construídas a partir de nanoestruturas já existentes, com o objetivo de motivar pesquisas visando à síntese e desenvolvimento de novos materiais, verificando se estes apresentam propriedades interessantes para aplicações práticas.

Para fins de aplicação de simulações de dinâmica molecular, as estruturas a serem estudadas consistem de arquivos de texto contendo a posição e o elemento correspondente a cada um dos átomos presentes na estrutura (formato padrão *.xyz*). A partir de células unitárias da estrutura *honeycomb* do grafeno, as demais estruturas são geradas através de transformações matriciais, como replicações, rotações, translações e aplicação de curvatura. Estas operações são conduzidas no software Scilab (Enterprises, 2012). A visualização (e até manipulação) destas estruturas geradas é feita utilizando os softwares Jmol (Jmol, 2015) e Atomeye. (Li, 2003).

3.2.1 Nanocorrentes e nanogrades

A primeira classe estudada consiste em estruturas formadas pela união de anéis formados por nanotubos. A síntese destes anéis foi reportada na literatura (Martel *et al*, 1999), ilustrada na Figura 3.1, geradas a partir de uma indução de curvatura, que é estabilizada pelas forças de Van der Waals.

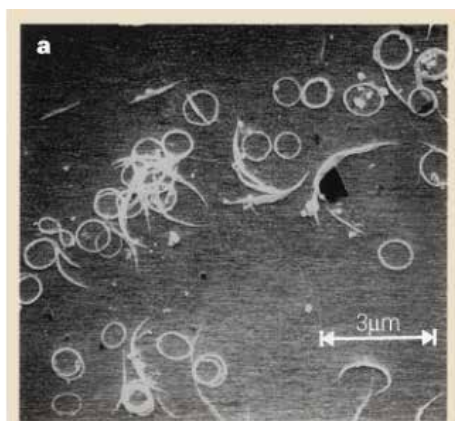


Figura 3.1 – Exemplos de anéis formados por nanotubos de carbono, sintetizados em laboratório. (Martel *et al*, 1999)

Os anéis foram formados a partir de nanotubos que são enrolados e perfeitamente conectados nas suas extremidades conforme a Figura 3.2. Usando estes anéis como unidade fundamental, nós propomos a criação de duas macroestruturas ordenadas - correntes (1D) e grades (2D), ilustradas na Figura 3.3. Estas estruturas têm como características a resistência mecânica, flexibilidade e leveza, que tendem a ser ainda mais destacadas graças às propriedades intrínsecas das nanoestruturas de carbono. O objetivo é criar estruturas que, ao contrário de nanotubos e grafeno, possa atingir dimensões maiores e apresentar propriedades mecânicas que possibilitem aplicações práticas, explorando a elevada resistência mecânica do material original (nanotubos de carbono). Nos estudos conduzidos, criamos estruturas

análogas às mostradas na Figura 3.3 variando o diâmetro dos nanotubos e dos anéis formados, assim como inserindo defeitos estruturais.

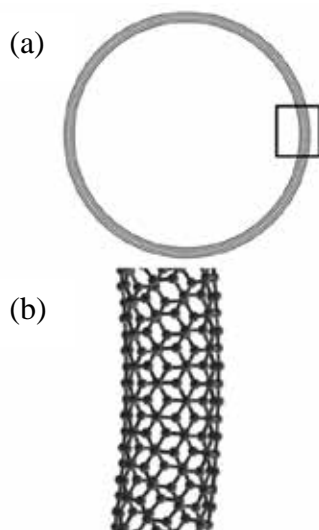


Figura 3.2 – (a) Exemplo de anel formado por um nanotubo (5,5) de diâmetro 0,67 nm. (b) Visão em detalhe do nanotubo empregado na formação do anel

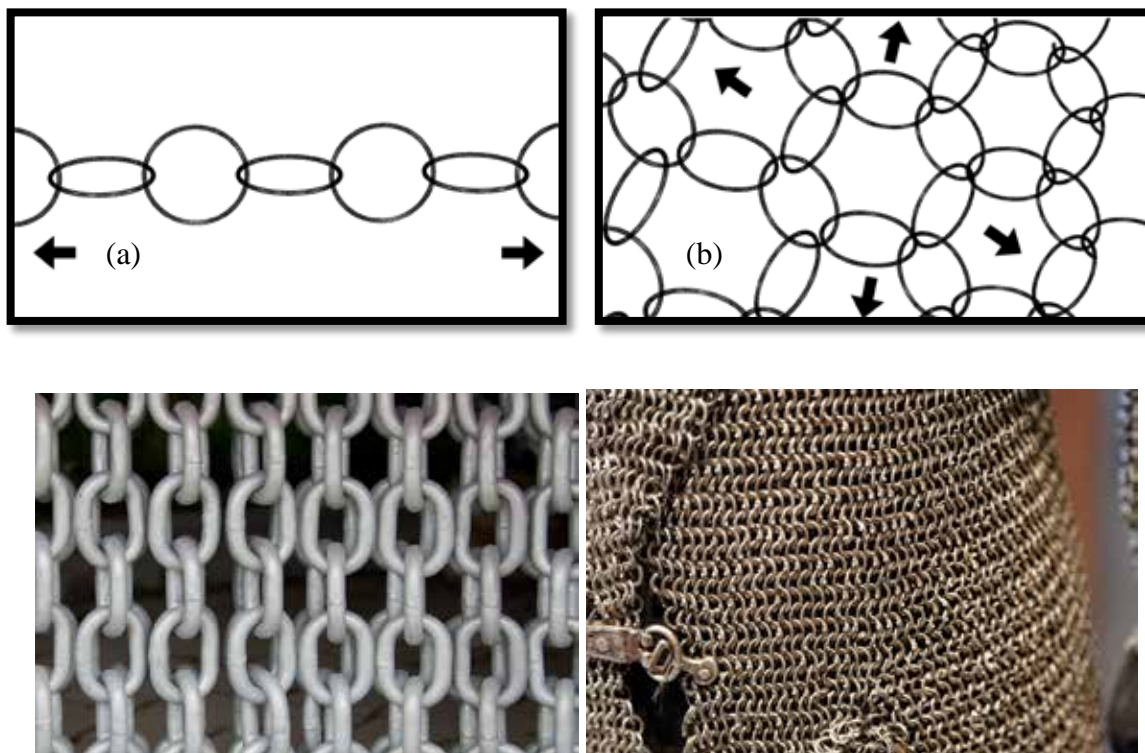


Figura 3.3 – Exemplos de corrente (a) e grade (b) geradas a partir de anéis de 15,66 nm de diâmetro empregando nanotubos (5,5). Exemplos de estruturas macroscópicas análogas (c e d) que utilizam anéis em sua composição. (Acessado em https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Chainmail_hauberk_detail_G_PO_2749_Invalides_1.jpg e <https://pixabay.com/pt/cadeias-de-elo-da-cadeia-a%C3%A7o-metal-502880/> no dia 18/04/2016)

3.2.2 Híbridos grafeno-nanotubo (*carbon nanotube – graphene*)

Motivado pelos resultados apresentados no estudo experimental sobre o *Rebar Graphene* mencionado anteriormente (Tour *et al.*, 2014), buscou-se entender melhor como se dá a união entre os domínios de grafeno e os nanotubos dispersos sobre os mesmos, e mensurar a contribuição efetiva dos nanotubos na resistência mecânica do material composto. Foram propostas e estudadas diversas estruturas que unem domínios de grafeno e nanotubo através de ligações sp^3 , conforme sugerido no estudo original. Exemplos destas estruturas, aqui denominadas CNTG (*Carbon Nanotube - Graphene*), são mostrados na Figura 3.4. Maiores detalhes sobre as estruturas propostas serão dados na seção de resultados.

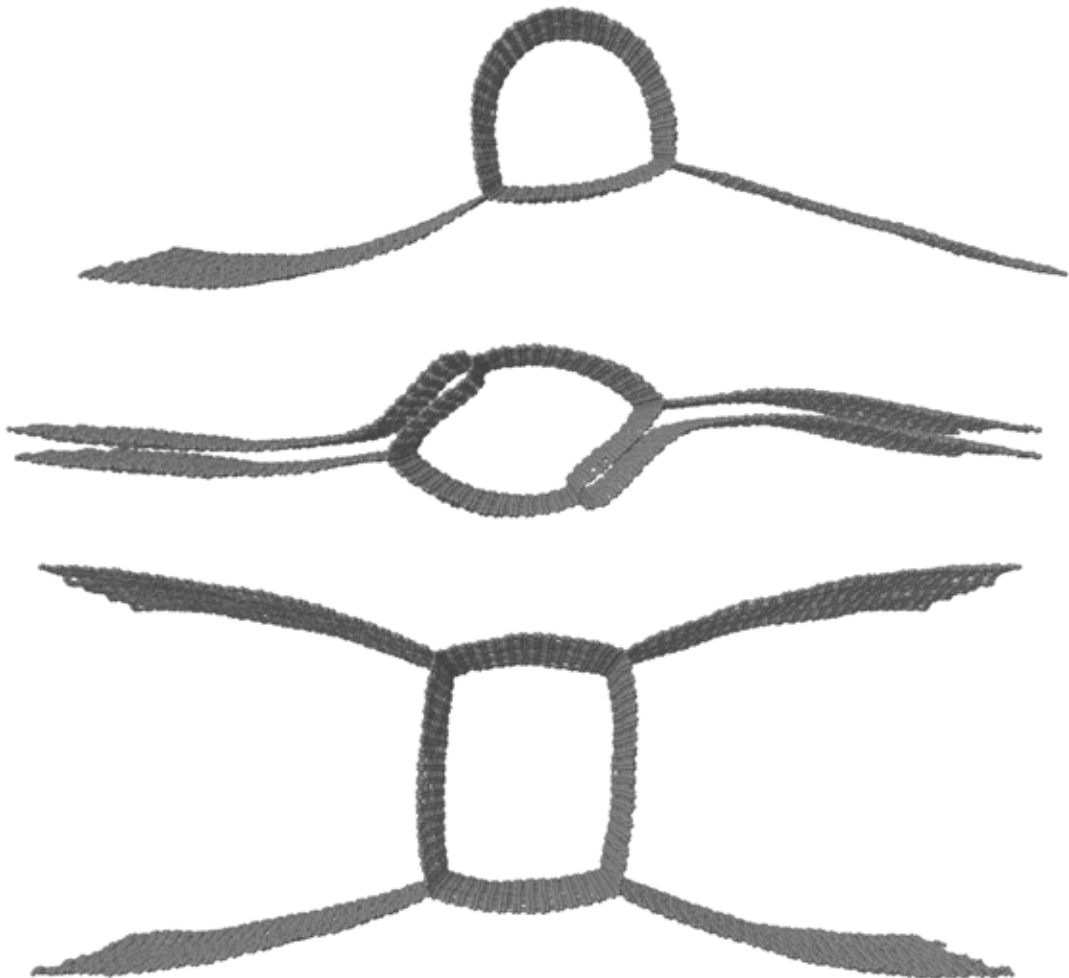


Figura 3.4 – Exemplos de estruturas híbridas CNTG, onde domínios de grafeno e nanotubos são unidos através de ligações covalentes sp^3 .

3.2.3 Nanofilamentos de diamante (*diamond nanothreads*)

Nanofilamentos de diamante (*diamond nanothreads*) são materiais sintetizados recentemente (Fitzgibbons *et al.*, 2014) através de compressão de benzeno, que leva a polimerização de unidades cíclicas de carbono, gerando uma estrutura unidimensional, composta de ligações sp^3 , similar ao diamante. A estrutura proposta no trabalho de síntese é mostrada na Figura 3.5. Os átomos de carbono são passivados por átomos de hidrogênio e nas suas extremidades longitudinais apresentam defeitos do tipo Stones-Wales que “fecham” a estrutura, ocasionando o aparecimento de pentágonos conforme ilustrado na Figura 3.5.

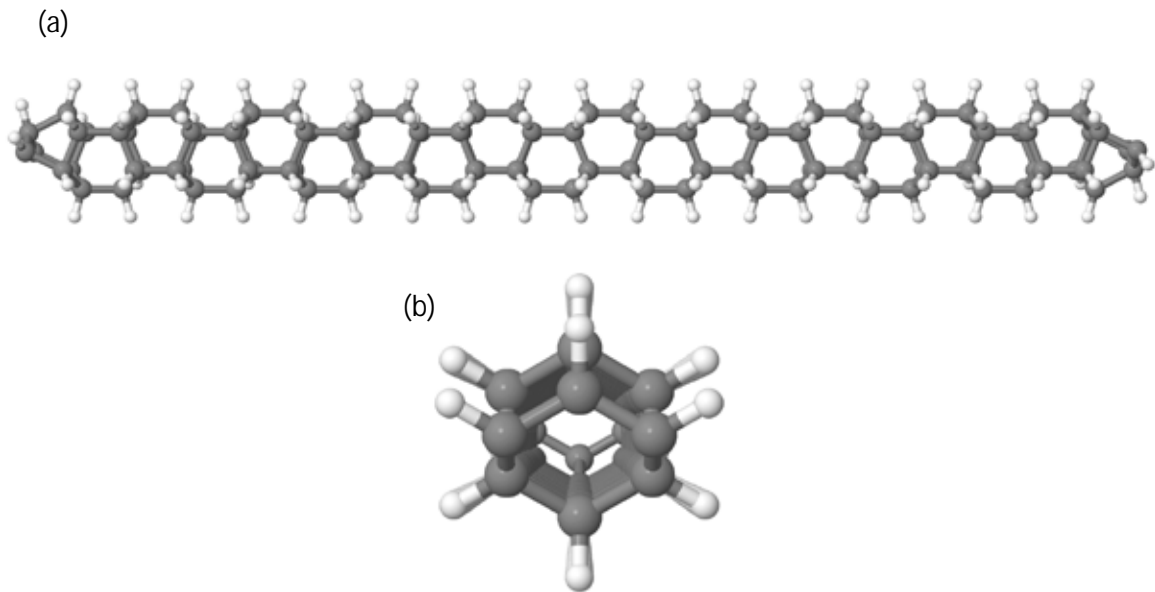


Figura 3.5 – Exemplo de DNT, em vista lateral (a), e frontal (b)

Este material ganhou destaque devido ao seu potencial de apresentar excelentes propriedades mecânicas, podendo inclusive exceder as de nanotubos de carbono, e potencial para uso como isolante elétrico. Outro aspecto importante foi o fato de sua síntese ter sido possível à temperatura ambiente, o que deve permitir maior controle sobre o processo, ao contrário dos processos de síntese de nanoestruturas tradicionais, que frequentemente ocorrem em altas temperaturas (Fitzgibbons *et al.*, 2014).

A natureza dos átomos de carbono nas extremidades das estruturas sugere a possibilidade de criação de estruturas bi-e-tridimensionais através da combinação destes nanofilamentos, aumentando o campo de aplicações que o material pode ter. Desta forma, propomos novas superestruturas usando estes fios como bloco fundamental, como

exemplificado na Figura 3.6. Mais detalhes sobre estas estruturas propostas serão apresentadas na seção de apresentação e discussão de resultados.

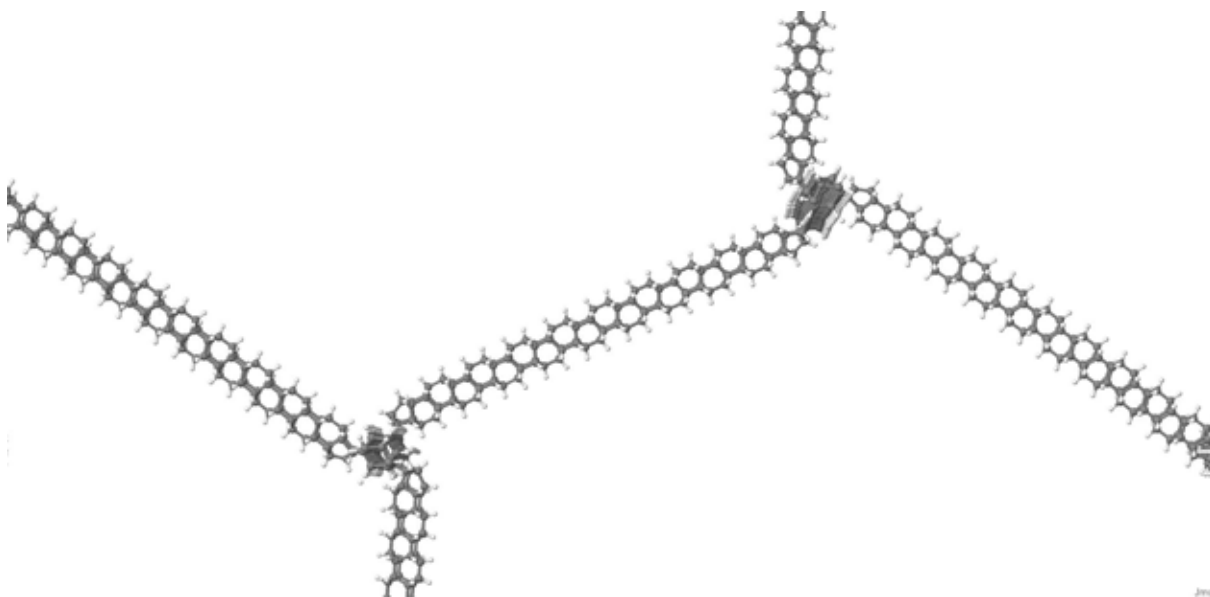


Figura 3.6 – Exemplo de possível superestrutura formada por nanofilamentos de diamante.

3.3 Descrição dos Testes Realizados por Dinâmica Molecular

As simulações desenvolvidas neste trabalho foram conduzidas com o pacote computacional LAMMPS (Plimpton *et al.*, 2007), um software que permite conduzir e analisar simulações de dinâmica molecular no equilíbrio e fora do equilíbrio, permitindo a imposição de forças motrizes externas, requeridas para a realização de testes mecânicos, por exemplo. O LAMMPS possui um grande número de ferramentas pré-definidas para análise dos resultados e um vasto banco de potenciais interatômicos, incluindo o utilizado neste trabalho.

Os diferentes tipos de simulações para determinação de propriedades estruturais e mecânicas empregadas no presente trabalho são mostrados nos itens a seguir.

3.3.1 Relaxação estrutural e estabilização da estrutura

A primeira etapa nas simulações é a realização da chamada *relaxação* ou *otimização estrutural*, cujo objetivo é obter a conformação de menor energia para os átomos na estrutura,

sendo esta o ponto de partida para condução de testes posteriores para caracterização da estrutura e estimativa de propriedades. Esta relaxação pode ser realizada de duas formas: empregando um algoritmo convencional de otimização (LAMMPS oferece métodos de minimização do tipo Newton, como gradientes conjugados) ou uma simulação de MD convencional sob baixa temperatura (neste estudo, tipicamente 0,1 K), durando um intervalo de tempo adequado para a estrutura atingir um patamar constante de energia (em nosso estudo, tipicamente 20 ps). Os procedimentos podem ser aplicados de forma isolada ou em sequência. Nesta relaxação são variadas as posições atômicas e as dimensões da caixa de simulação, de modo que a tensão total aplicada na estrutura e a soma das forças atuando sobre cada átomo sejam nulas.

Após a etapa de relaxação, a estrutura é aquecida até a temperatura de teste (em rampa ou através de uma sequência de degraus), sendo equilibrada por um tempo para garantir que a estrutura esteja estabilizada nesta temperatura (tipicamente 30 ps ou mais neste estudo), e depois mantida constante ao longo do experimento a ser simulado.

Nestas etapas, assim como nas posteriores (discutidas na próxima seção), o controle de temperatura é feito através de um “termostato” virtual, cuja dinâmica é controlada pelo usuário. O termostato usado foi o termostato de Berendsen (Berendsen *et al.*, 1984), com uma constante de amortecimento de $0,1 \text{ ps}^{-1}$. Analogamente, a pressão do sistema também é controlada por um “barostato”, que permite que a tensão do material seja nula em uma ou mais direções, ao variar-se as dimensões da caixa de simulação. Utilizou-se nas simulações o barostato de Berendsen, com uma constante de tempo de 100 ps^{-1} .

A aplicação eficiente do controle de pressão é importante para que, no teste de deformação mecânica, nenhuma tensão residual do aquecimento esteja presente previamente à aplicação da deformação. Nos testes de deformação uniaxial (materiais 2D e 3D), também é desejável manter a tensão nula na(s) direção(ões) perpendicular(es) à deformação mecânica, permitindo a contração na direção perpendicular à medida que o material é tracionado na outra direção (efeito de Poisson).

3.3.2 Testes de deformação mecânica

Diferentes testes foram aplicados para estimar as propriedades mecânicas de nanoestruturas, além de permitir entender melhor seu comportamento mecânico sob diferentes tipos de solitação mecânica: os testes de tração uniaxial e tração biaxial, análogos a ensaios mecânicos tradicionalmente empregados em experimentos em escala micro e macroscópica.

O teste de tração consiste em aplicar uma taxa de deformação constante sobre a estrutura ao longo de determinada direção, conforme ilustrado na Figura 3.7(a), até que seja constatada a fratura. Este teste pode ser realizado tanto em uma direção (uniaxial) como em duas (biaxial). Em um sistema bi- ou tri-dimensional, a tensão na(s) direção(ões) perpendicular(es) à direção da deformação aplicada é mantida nula, sendo necessário a aplicação de controle de pressão (seção 3.3.1) A tensão total na estrutura é calculada ao longo do processo de imposição de deformação, gerando as curvas de tensão-deformação; um exemplo é ilustrado na Figura 3.7(b). A partir desta curva pode-se determinar a tensão e deformação de ruptura (caracterizada pelo ponto onde a tensão cai bruscamente) assim como o módulo de elasticidade ou módulo de Young, definido pela inclinação da curva em baixas deformações (região de deformação linear).

Para obtenção das componentes do tensor das tensões atômicas t_{ij} , requeridas para levantamento das curvas de tensão deformação, utiliza-se a equação virial (Thompson, 2009), a partir das configurações instantâneas (posições e força) e velocidades:

$$\tau_{ij}^{\alpha} = \frac{1}{\Omega^{\alpha}} \left(\frac{1}{2} m^{\alpha} v_i^{\alpha} v_j^{\alpha} + \sum_{\beta=1,n} r_{x\beta}^i f_{x\beta}^i \right), \quad (3.4)$$

onde v_i é a velocidade do átomo i e W o volume atômico. Com a soma das tensões atômicas em todos os átomos da estrutura, determinam-se as componentes do tensor das tensões (τ) no material. Na análise dos resultados em testes mecânicos, utiliza-se também uma invariante do tensor das tensões, chamada de tensão de Von Mises (t_{VM}):

$$\tau_{VM} = \frac{\sqrt{2}}{2} \cdot \left((\tau_{xx} - \tau_{yy})^2 + (\tau_{yy} - \tau_{zz})^2 + (\tau_{zz} - \tau_{xx})^2 + 6(\tau_{xy}^2 + \tau_{yz}^2 + \tau_{zx}^2) \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.5)$$

A tensão usada na criação das curvas tensão-deformação consiste na tensão acumulada em toda a estrutura estudada. Nota-se que é necessário utilizar o volume da nanoestrutura neste cálculo. Para materiais *bulk* tridimensionais essa definição é natural, porém para materiais uni- e bi-dimensionais sua definição não é trivial. No caso de estruturas planares 2-

D, este volume pode ser calculado tendo como base o volume que uma estrutura ocuparia na presença de outras iguais. Folhas de grafeno empilhadas, como no grafite por exemplo, apresentam uma distância entre camadas de 0,34 nm devido às interações de van der Waals entre as mesmas. Desta forma, o volume da estrutura é calculado utilizando esta distância como comprimento característico na direção perpendicular ao plano. Este conceito aplica-se às folhas de grafeno assim como outras estruturas derivadas destas (nanotubos, anéis, etc.).

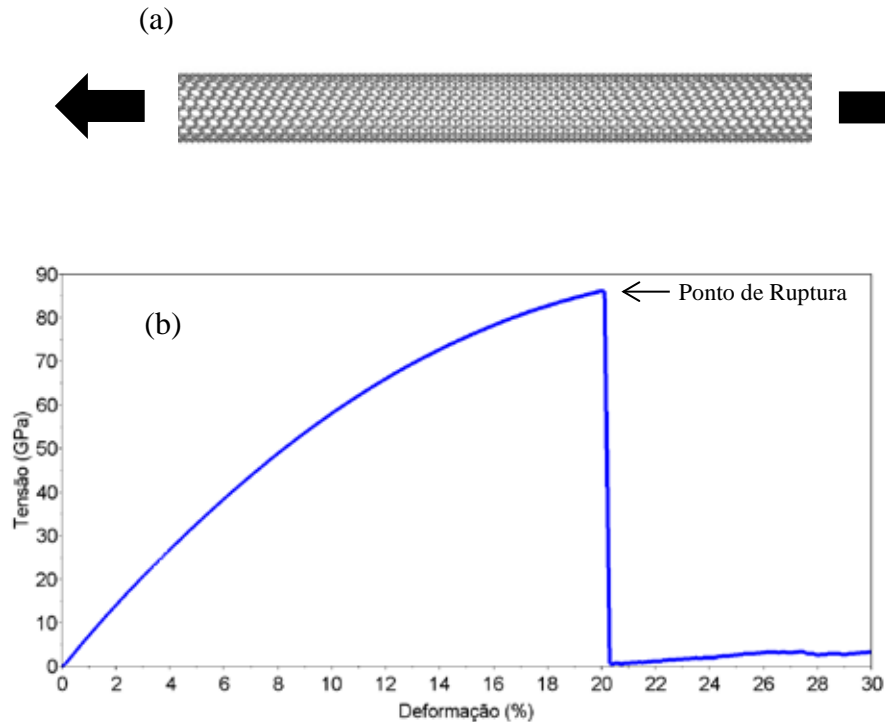


Figura 3.7 – (a) Descrição de um teste de tração uniaxial de um nanotubo, onde as setas indicam a direção da deformação aplicada. (b) Exemplo de curva de tensão-deformação obtida nas simulações, onde se pode identificar visualmente o ponto de ruptura, caracterizado por uma queda brusca na tensão (típica de um material frágil).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos testes realizados, abrangendo testes iniciais de validação do potencial interatômico para predição de propriedades mecânicas de nanoestruturas de carbono e testes referentes às estruturas híbridas e superestruturas descritas no Capítulo 3.

4.1 Testes para Validação do Potencial e Metodologia

O primeiro passo, essencial para a validação dos resultados apresentados posteriormente, é a realização de testes mecânicos em nanoestruturas tradicionais, verificando se os resultados estão em concordância com os encontrados na literatura. Desta forma foram realizados testes de tração uniaxial, conforme descrito na seção 3.3.2, em uma folha de grafeno (15 x 15 nm) e dois nanotubos *armchair* ((5,5) e (10,10), ambos com 60 nm de comprimento) conforme ilustrados na Figura 4.1. Estes foram utilizados na geração de algumas nanoestruturas a serem apresentadas nas seções seguintes.

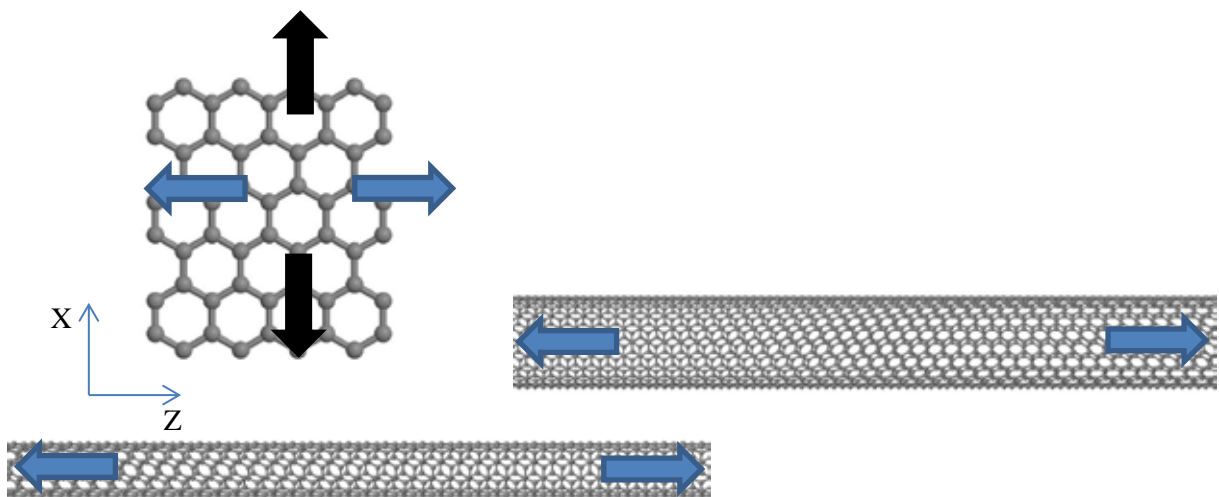


Figura 4.1 – Configuração atômica (simplificada) das estruturas utilizadas no teste de validação do potencial. Setas indicam a direção de aplicação da deformação.

Para avaliação das tensões atômicas conforme a equação (3.3), o volume de uma folha de grafeno foi calculado através da expressão:

$$V = L_X \cdot L_Z \cdot 0,34 \tag{4.1}$$

Analogamente, o volume dos nanotubos foi calculado através da expressão:

$$V = L_Z \cdot \pi \cdot d \cdot 0,34 \tag{4.2}$$

onde V é o volume, em nm^3 , L_X e L_Z são as dimensões da caixa de simulação (nm) e d é o diâmetro do nanotubo (nm). As curvas de tensão-deformação obtidas são apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3, e as propriedades estimadas são dadas na Tabela 4.1.

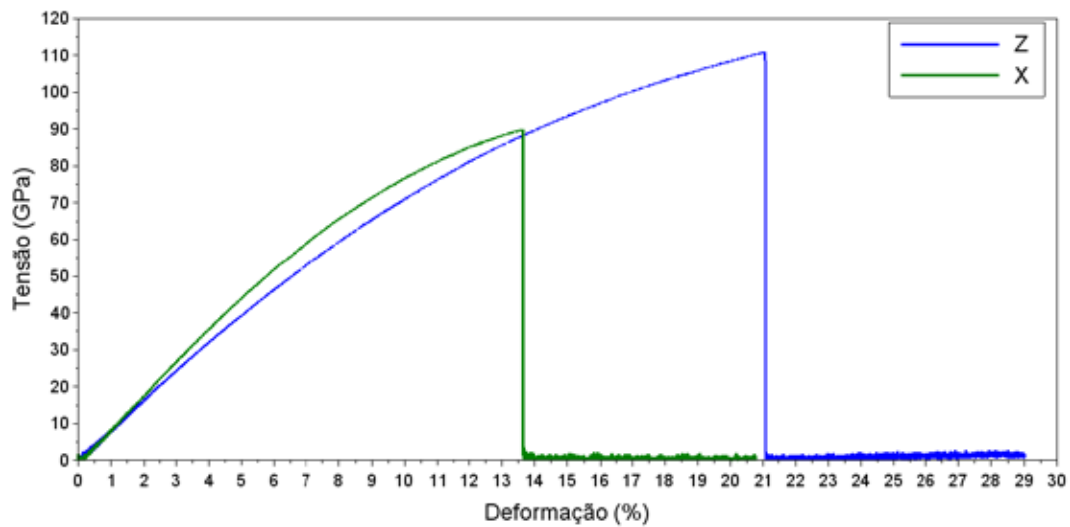


Figura 4.2 – Curvas de Tensão-Deformação do grafeno em ambas direções (deformação aplicada ao longo da direção *armchair* (Z) e *zigzag* (X)).

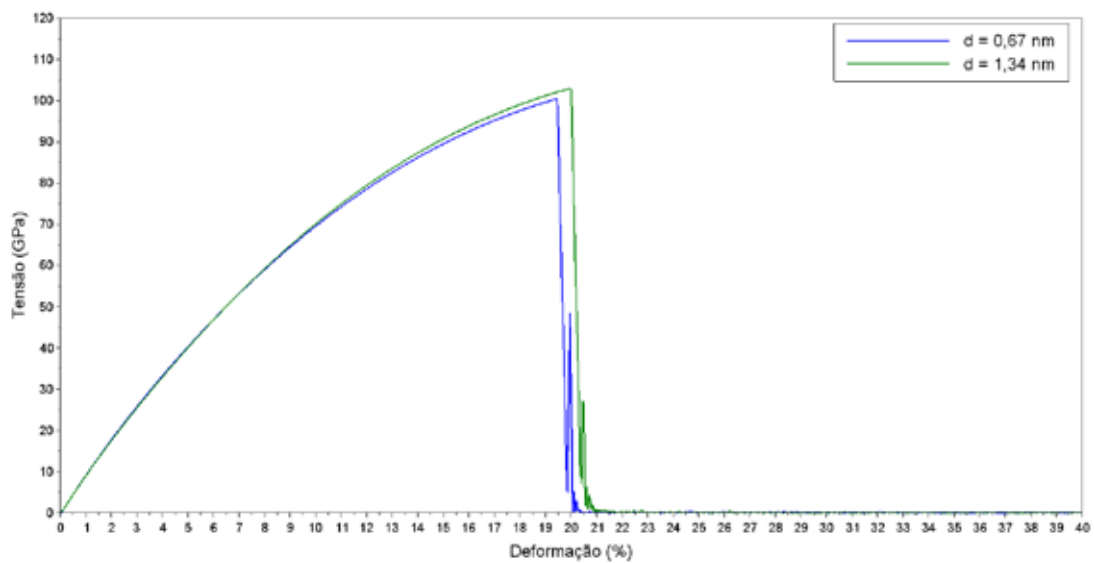


Figura 4.3 – Curvas de Tensão-deformação dos nanotubos (5,5) e (10,10).

Tabela 4.1 – Resultados dos testes de validação do potencial.

Teste	Tensão de Ruptura (GPa)	Deformação de Ruptura (%)	Tensão de Ruptura (GPa) - Referência	Deformação de Ruptura (%) - Referência
Grafeno – Deformação aplicada ao longo do Eixo X (<i>zigzag</i>)	90,0	13,6	91,0 ¹ ; 90,0 ²	13,0 ²
Grafeno – Deformação aplicada ao longo do Eixo Z (<i>armchair</i>)	111,1	21,1	113,0 ¹ ; 107,0 ²	20,0 ²
Nanotubo <i>armchair</i> (5,5) / diâmetro = 0,67 nm	100,5	19,5	121,0 ³	20,0 ³
Nanotubo <i>armchair</i> (10,10) / diâmetro = 1,34 nm	103,0	20,0	121,0 ³	20,0 ³

Machado *et al.*, 2013¹; Zhao *et al.*, 2009²; WenXing *et al.* 2004³;

Os resultados obtidos estão em concordância com resultados computacionais da literatura usando o mesmo potencial e similares (WenXing *et al.* 2004; Liu *et al.*, 2007, Zhao *et al.*, 2009; Pei *et al.*, 2010; Machado *et al.*, 2013) e com resultados experimentais (Lee *et al.*, 2008; Lee *et al.*, 2012; Zandiatashbar *et al.*, 2014), validando o potencial e metodologia utilizados neste trabalho.

4.2 Anéis Formados a Partir de Nanotubos de Carbono

4.2.1 Estabilidade de anéis formados a partir de nanotubos de carbono

O primeiro passo no estudo destas estruturas foi a análise de sua estabilidade, visto que o ato de impor curvatura gera um aumento de tensão e energia acumulada, que pode ou não levar a estruturas estáveis e a diferentes conformações possíveis, como será visto a seguir. Dessa forma, foram criados diversos anéis alterando duas propriedades; o diâmetro do anel (D) e o diâmetro do nanotubo (d), ilustrados na Figura 4.4 e cujas dimensões estão especificadas na Tabela 4.2. Utiliza-se também, para fins de comparação a razão entre os diâmetros do anel e dos nanotubos $\mathcal{d} = D/d$. Estas estruturas passaram então por relaxação estrutural a 0,1 K e aquecimento até a temperatura ambiente (300 K), de forma a determinar as configurações de menor energia e mais prováveis em temperatura finita. As configurações obtidas ao final destas simulações são mostradas na Figura 4.6.

Tabela 4.2 – Propriedades e dimensões dos anéis utilizados nos testes de estabilidade.

Nome do Anel	Quiralidade do Nanotubo	Diâmetro do Nanotubo D (nm)	Diâmetro do Anel d (nm)	Razão entre os Diâmetros de Anel e Nanotubo d'
A	(5,5)	0,67	15,67	23,39
B	(5,5)	0,67	31,34	46,78
C	(5,5)	0,67	62,68	93,55
D	(5,5)	0,67	125,36	187,10
E	(7,7)	0,94	15,67	16,67
F	(7,7)	0,94	31,34	33,34
G	(7,7)	0,94	62,68	66,68
H	(7,7)	0,94	125,36	133,36
I	(10,10)	1,34	15,67	11,69
J	(10,10)	1,34	31,34	23,39
K	(10,10)	1,34	62,68	46,78
L	(10,10)	1,34	125,36	93,55
M	(15,15)	2,01	15,67	7,80
N	(15,15)	2,01	31,34	15,60
O	(15,15)	2,01	62,68	31,18
P	(15,15)	2,01	125,36	62,37
Q	(20,20)	2,68	15,67	5,85
R	(20,20)	2,68	31,34	11,69
S	(20,20)	2,68	62,68	23,39
T	(20,20)	2,68	125,36	46,78

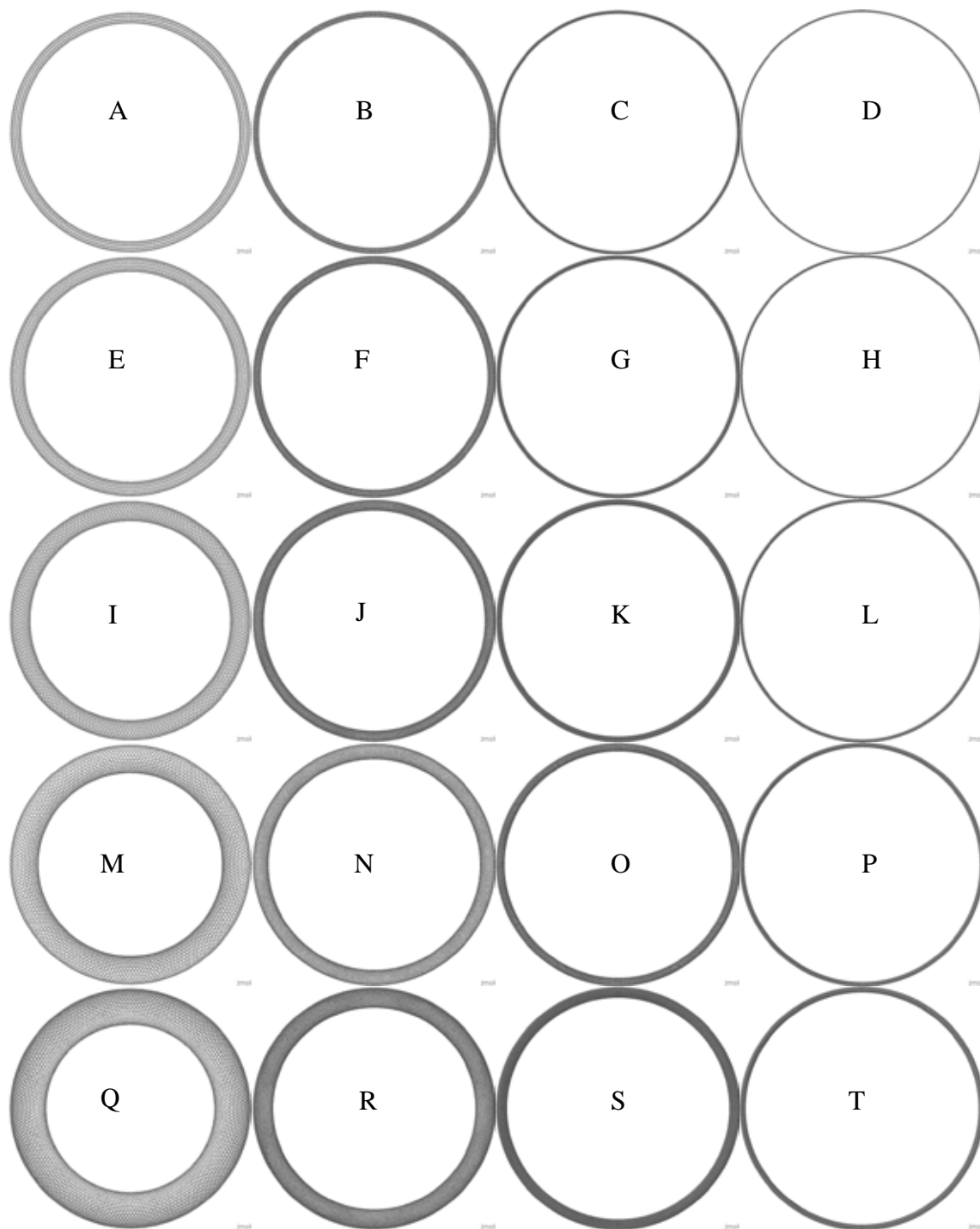


Figura 4.4 – Estrutura atômica inicial dos anéis formados por nanotubos. As imagens não estão em escala, sendo aumentadas ou diminuídas para manter o mesmo tamanho na figura.

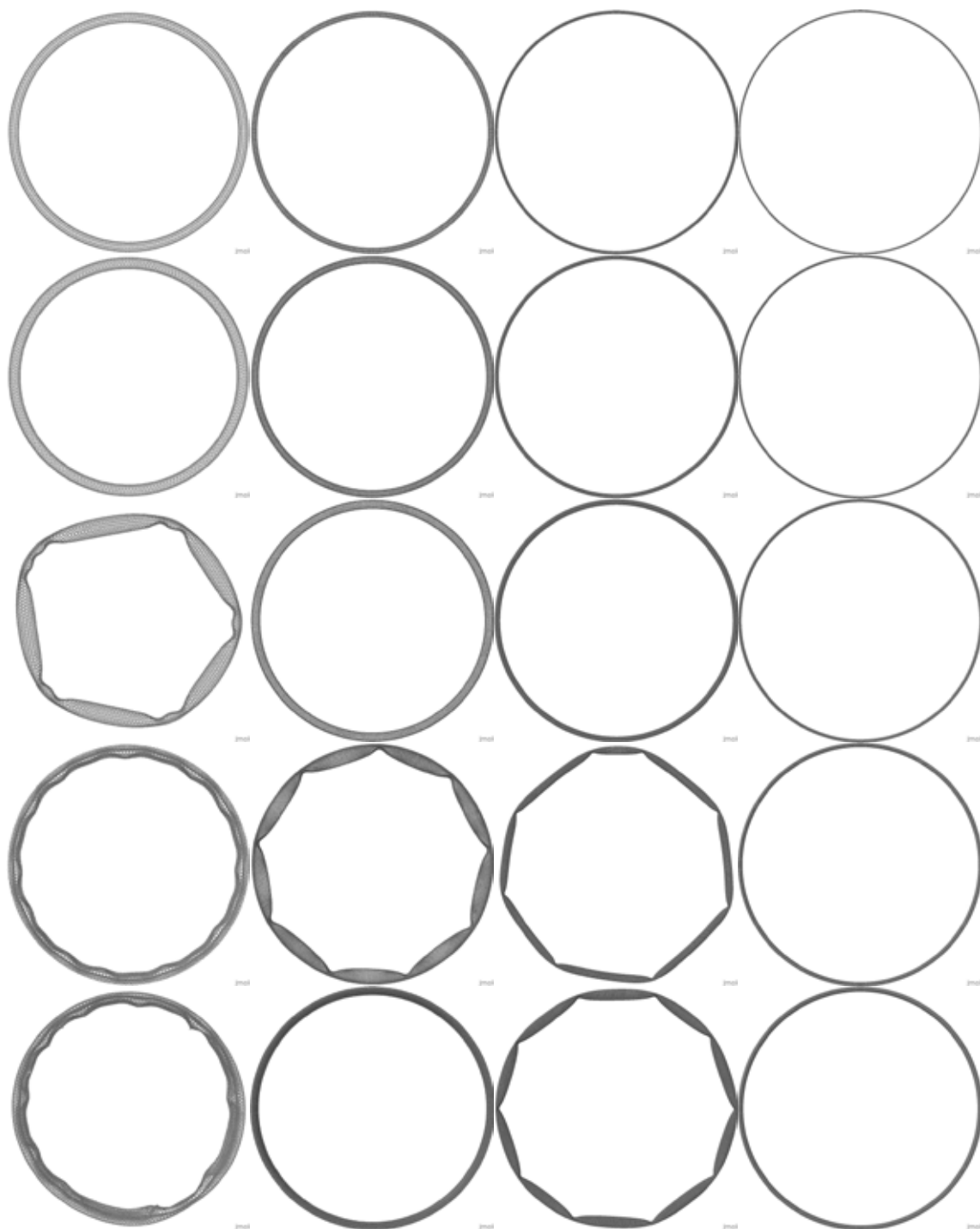


Figura 4.5 – Estrutura atômica dos anéis após a etapa de relaxação estrutural. As imagens não estão em escala, sendo aumentadas ou diminuídas para manter o mesmo tamanho na figura.

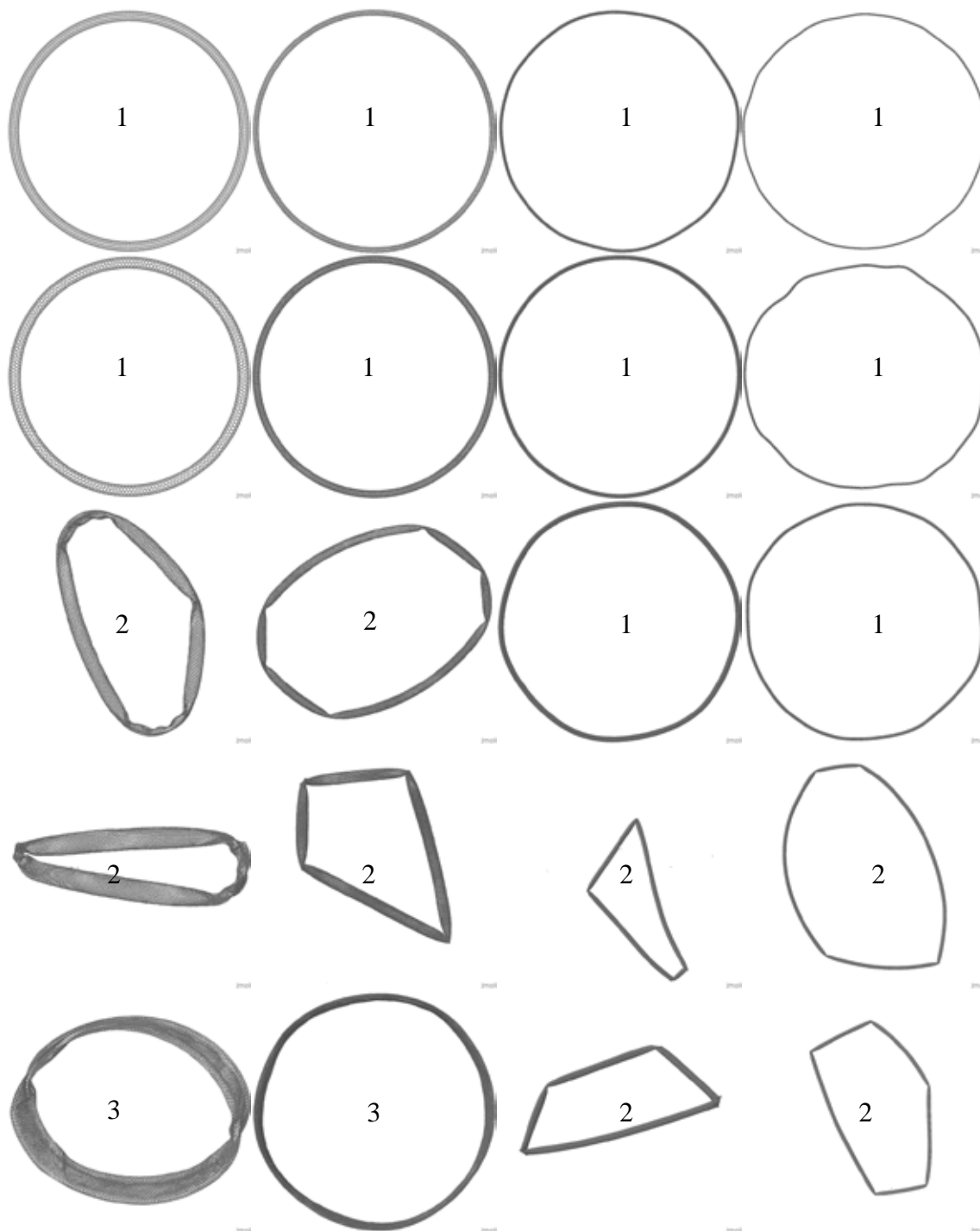


Figura 4.6 – Estrutura atômica dos anéis após a etapa de equilíbrio a 300 K. O número indicado em cada configuração se refere ao comportamento apresentado pela estrutura no processo, conforme será explicado nesta seção. As imagens não estão em escala, sendo aumentadas ou diminuídas para manter o mesmo tamanho na figura.

Pela análise das configurações obtidas (Figuras 4.5 e 4.6), pode-se ver que a imposição de curvatura nos nanotubos leva a diferentes efeitos visíveis na estrutura atômica do anel

resultante. Algumas estruturas permaneceram estáveis após ambos os processos (Estruturas A, B, C, D, E, F, G, H, K e L na Figura 4.6), mantendo a estrutura circular muito similar à inicial. Chamaremos este de comportamento “Tipo 1”. Outras apresentaram “dobras” em diferentes pontos (por exemplo, as estruturas I, J, M, N, O, P, S e T na Figura 4.6), levando à formação de trechos de nanotubos retos (onde o aumento de energia associado à imposição de curvatura seria nulo) dentro da estrutura, porém mantendo sua seção circular típica de nanotubos. Chamaremos este de comportamento “Tipo 2”. Em alguns casos (Estruturas Q, R na Figura 4.6), o nanotubo se achatou por completo na direção radial, perdendo sua forma característica. Chamaremos este de comportamento “Tipo 3”. Em alguns casos, os comportamentos tipo 2 e 3 aparecem simultaneamente (como na Estrutura M na Figura 4.6).

A Figura 4.6 também ilustra uma tendência de transição entre os tipos mencionados no parágrafo anterior, onde uma diminuição da razão entre diâmetros de anel e nanotubo (d) induz ao comportamento de Tipo 2 ou 3, e um aumento de d leva ao comportamento do Tipo 1. A estabilidade do anel formado, no entanto, depende tanto da variável d como do diâmetro do nanotubo, pois diferentes estruturas com o mesmo d podem apresentar transformações de tipos diferentes. Em geral, nanotubos de menor diâmetro não sofrem o efeito da atração entre paredes opostas pois tem curvatura muito elevada para provocar os efeitos descritos anteriormente (dobra ao longo da direção axial ou radial), logo, mantêm sua estrutura ao serem submetidos à curvatura. Isso não ocorre em nanotubos de maior diâmetro e/ou anéis de grande diâmetro. Em geral, foi constatado que $d < 1$ nm leva à manutenção da estrutura cilíndrica do nanotubo.

Para avaliar a estabilidade relativa dos anéis formados, foi determinada a energia de curvatura, definida como $E_C = E_{\text{anel}} - E_{\text{CNT}}$, onde E_{anel} é a energia potencial do anel e E_{CNT} a energia potencial de um nanotubo com comprimento igual ao perímetro do anel, ambos normalizados pelo número de átomos na estrutura. Esta energia é positiva, visto que a imposição de curvatura leva a deformação do CNT, ou seja, alterações nas distâncias interatômicas comparada à configuração de equilíbrio e um conseqüente aumento de energia potencial. Os resultados são mostrados na Figura 4.7. Estes resultados mostram que esta energia decresce com o aumento do diâmetro do anel, devido ao menor efeito da curvatura.

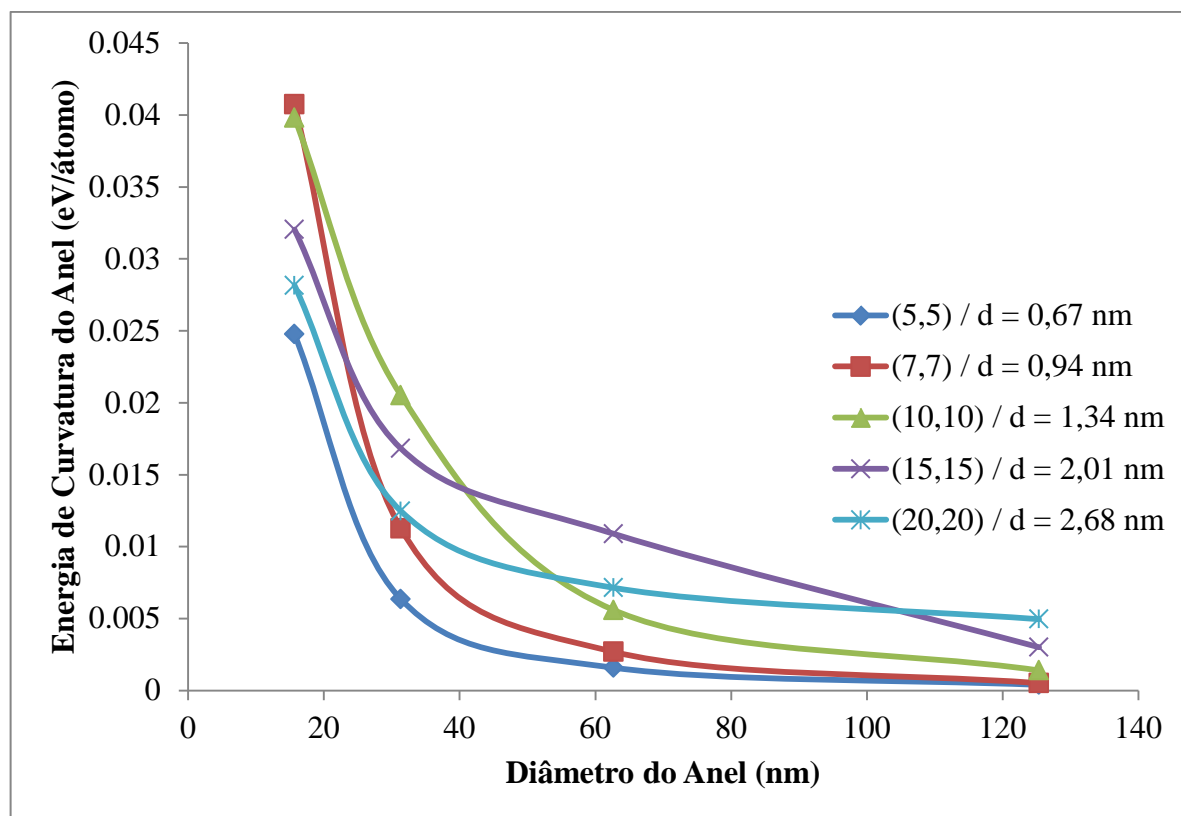


Figura 4.7 – Energia de curvatura em função do diâmetro dos anéis para os diversos nanotubos utilizados.

Também foi feita uma análise comparando as estruturas finais (após o aquecimento a 300K) e as estruturas intermediárias (após a relaxação a 0K), para verificar se as conformações que surgiram durante o aquecimento foram energeticamente favoráveis, ou seja, se a transição de comportamento do Tipo 1 para Tipo 2 e 3 está associada à uma redução na energia de curvatura do anel. Utilizando os anéis de diâmetro 15,67 nm, que abrange os 3 tipos de efeitos apresentados, foi calculado a energia associado ao rearranjo estrutural após o aquecimento, $E_r = E_{\text{anelT300}} - E_{\text{anelT0}}$, onde E_{anelT300} é a energia potencial do anel após o aquecimento a 300K e posteriormente relaxado (associado as estruturas da Figura 4.6)) e E_{anelT0} a energia potencial do mesmo após a otimização a 0K, ambos normalizados pelo número de átomos na estrutura. Os resultados são apresentados na Figura 4.8. Foi constatado que todas as transformações foram de fato energeticamente favoráveis, visto que apenas as estruturas de Tipo 1 não tiveram um ganho energético significativo, caracterizado por uma variação negativa de energia, ao contrário daquelas que apresentaram dobras, ou achatamento do nanotubo. Em outras palavras, as estruturas obtidas no procedimento a 0K são

metaestáveis (correspondentes a mínimos locais de energia), e o aumento de temperatura permitiu o sistema atingir conformações de mais baixa energia.

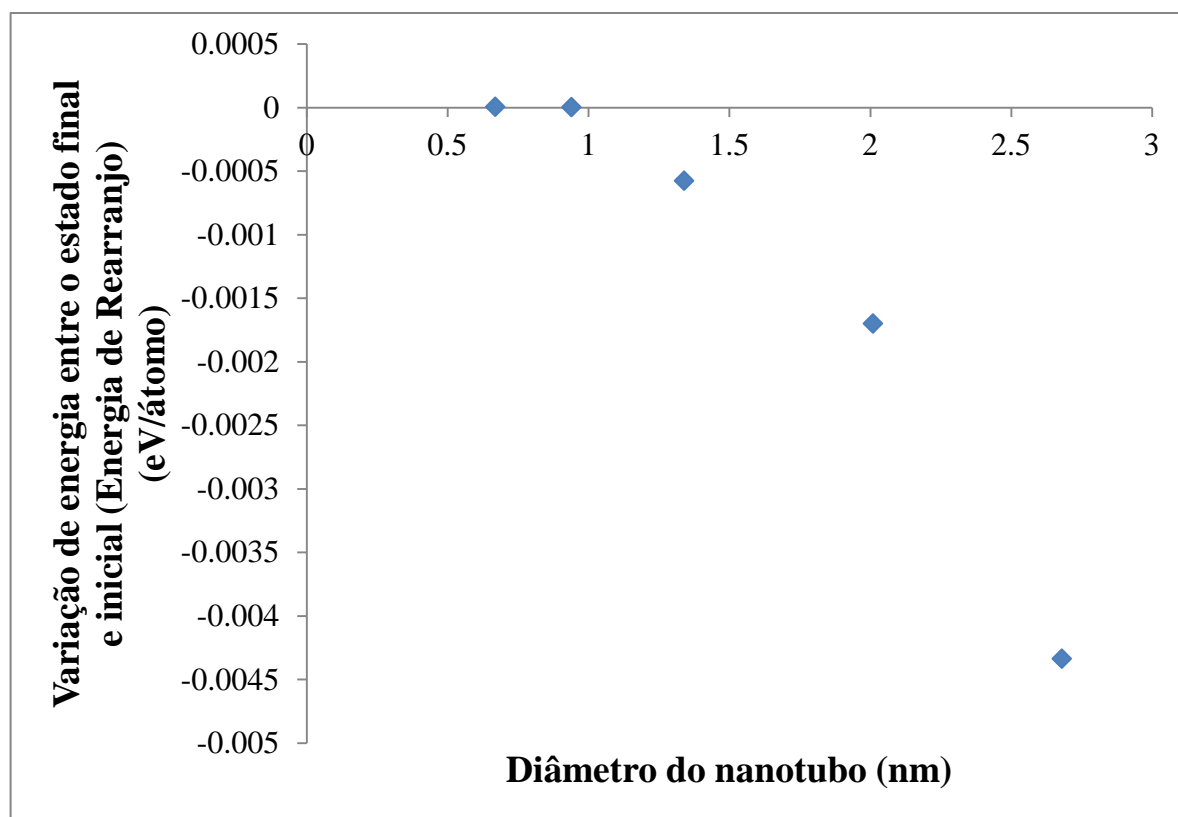


Figura 4.8 – Energia de rearranjo em função do diâmetro dos nanotubos para $D = 15,67$ nm.

Após a conclusão destes testes, o próximo passo foi criar superestruturas utilizando alguns dos anéis estudados, e conduzir simulações para determinar as propriedades mecânicas que estes apresentariam sob diferentes tipos de solicitação mecânica. Estas superestruturas foram propostas com base em estruturas macroscópicas reais – correntes e malhas metálicas conforme discutido na seção 3.2.1. A maneira em que as variações na estrutura dos anéis descritas nesta seção afetam as propriedades das superestruturas a serem propostas será discutida posteriormente.

4.2.2 Nanocorrentes - Teste de convergência

A primeira classe de estruturas estudadas foram as nanocorrentes, compostas por anéis formando uma estrutura unidimensional, ilustradas nas Figuras 3.3 e 4.9. Em geral, simulações de testes mecânicos são realizadas empregando condições de contorno periódicas, tal que os sistemas representados pelas simulações sejam modelados como infinitos, apesar da

caixa de simulação ser finita. Podemos representar estes sistemas usando caixas de simulação de diferentes dimensões, sendo que os resultados obtidos dependem destas. Geralmente, à medida que se aumenta o tamanho do sistema, os resultados tendem a convergir para um valor (tal que os efeitos impostos pela periodicidade do sistema sejam minimizados), porém deve-se levar em conta o custo computacional crescente. Dessa forma deve-se achar o menor tamanho de sistema que leve à predição das propriedades de interesse tal que estas sejam independentes das dimensões, ou seja, tal que o uso de caixas maiores não afetem as propriedades significativamente. Para isso, são realizados os chamados testes de convergência, de forma a verificar a validade da aproximação de condições de contorno periódicas na dimensão da caixa escolhida.

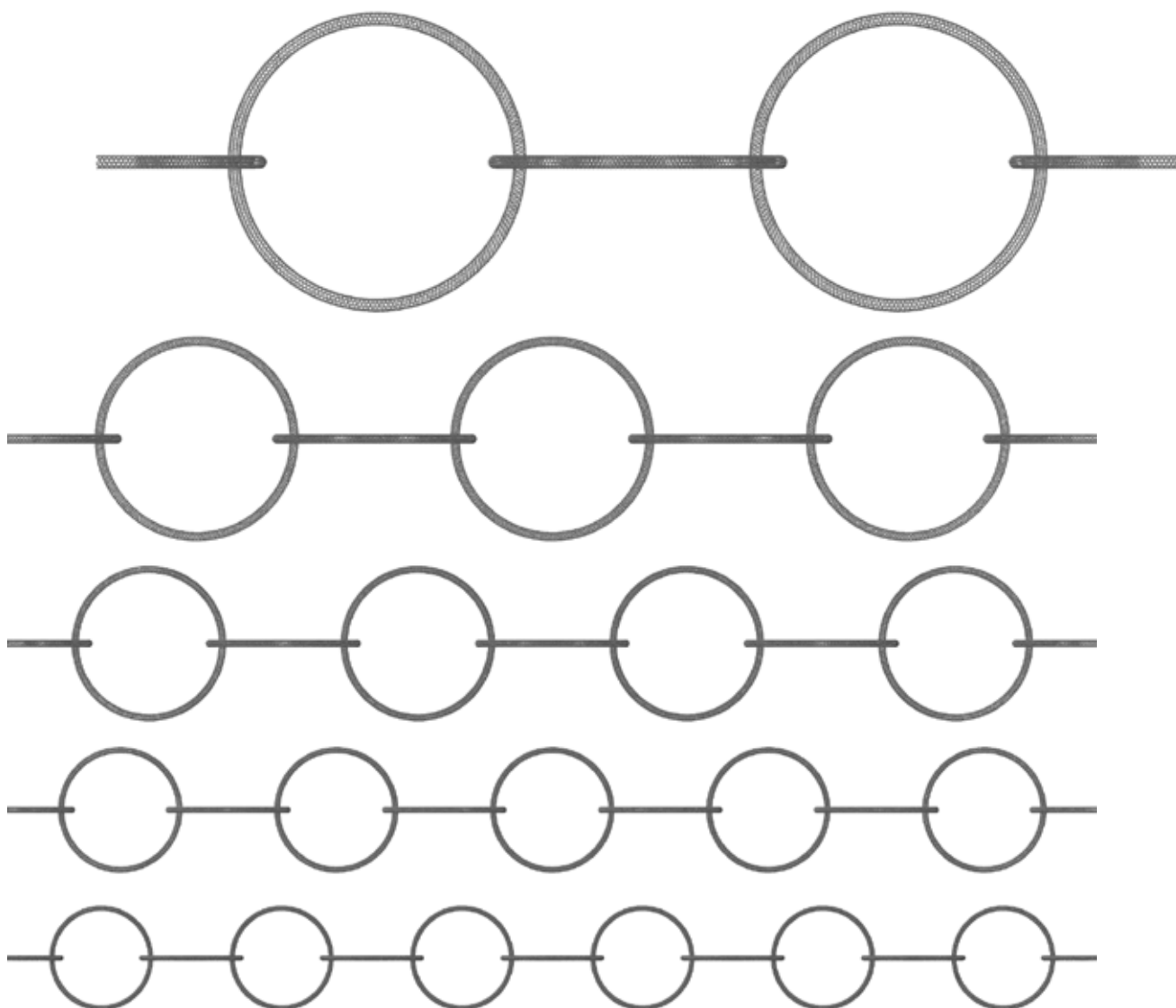


Figura 4.9 – Nanocorrentes utilizadas no teste de convergência, empregando {4, 6, 8, 10, 12} anéis formados por nanotubos (5,5), com diâmetro $D = 15,67$ nm.

Para determinação das propriedades mecânicas das nanocorrentes geradas pela união de anéis de nanotubos, foram realizados testes de tração uniaxial, conforme descrito na seção 3.3.2. Para o teste de convergência no tamanho de caixa, foram consideradas 5 nanocorrentes contendo diferentes números de anéis, criadas a partir do anel A (Figura 4.4). Foi escolhido um volume atômico consistente com o de nanotubos maciços para determinação das tensões atômicas, buscando resultados mais conservadores. O volume das estruturas foi calculado com a seguinte equação:

$$V = n \cdot L_{NT} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot (d + 0,34)^2 \quad (4.3)$$

onde V é o volume atômico(nm^3), n é o número de anéis, L_{NT} é o comprimento do nanotubo que forma um anel (nm), e d é o diâmetro do nanotubo (nm).

As curvas de tensão-deformação geradas são apresentadas na Figura 4.10, e as propriedades medidas são dadas na Tabela 4.3.

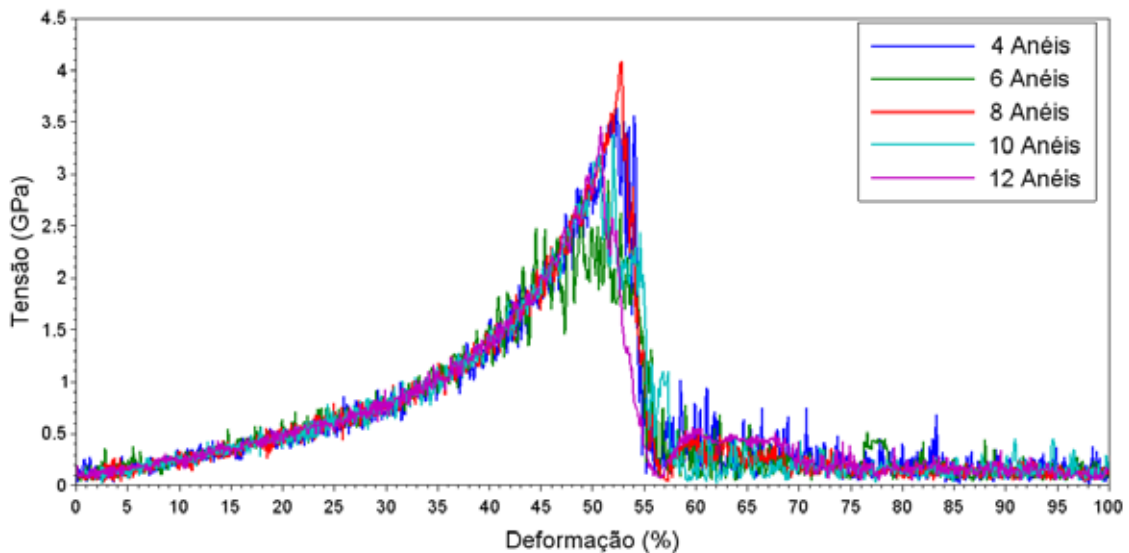


Figura 4.10 – Curvas de tensão-deformação das diversas nanocorrentes obtidas no teste de convergência.

Tabela 4.3 – Tensão e deformação de ruptura das nanocorrentes nos testes de convergência

Número de Anéis	Tensão de Ruptura (GPa)	Deformação de Ruptura (%)
4	3,63	52,3
6	2,95	51,5
8	4,08	52,8
10	3,38	52,0
12	3,46	50,8

Não houve diferenças significativas no comportamento das estruturas durante o teste, como pode ser visto nas curvas de tensão-deformação (Figura 4.10). As propriedades no ponto de ruptura apresentaram diferenças comparando os diferentes sistemas como era esperado, e tendo em vista que a escolha do sistema apropriado deve levar em conta tanto esta variação como o aumento no custo computacional, o número de anéis escolhido foi 10, pois o aumento para 12 anéis não levou a uma variação significativa das propriedades. Além disso, o teste possibilitou uma visualização preliminar da maneira como estas estruturas se comportam durante o teste de tração uniaxial, ilustrada nas Figuras 4.11 e 4.12; verifica-se que os anéis se deformam paralelamente à direção de aplicação da deformação e que a tensão tende a se acumular no contato entre anéis vizinhos, local onde a fratura tende a se iniciar.

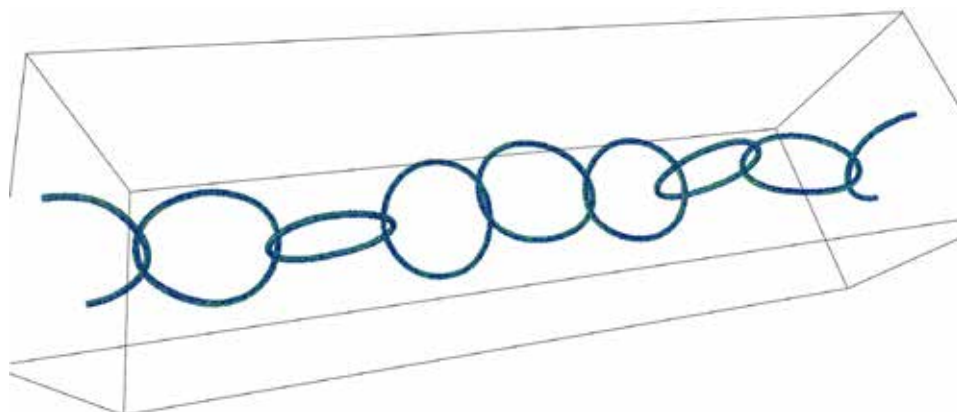


Figura 4.11 – Exemplo de estrutura relaxada e em temperatura ambiente de uma das correntes utilizada no teste de tração uniaxial (8 anéis).

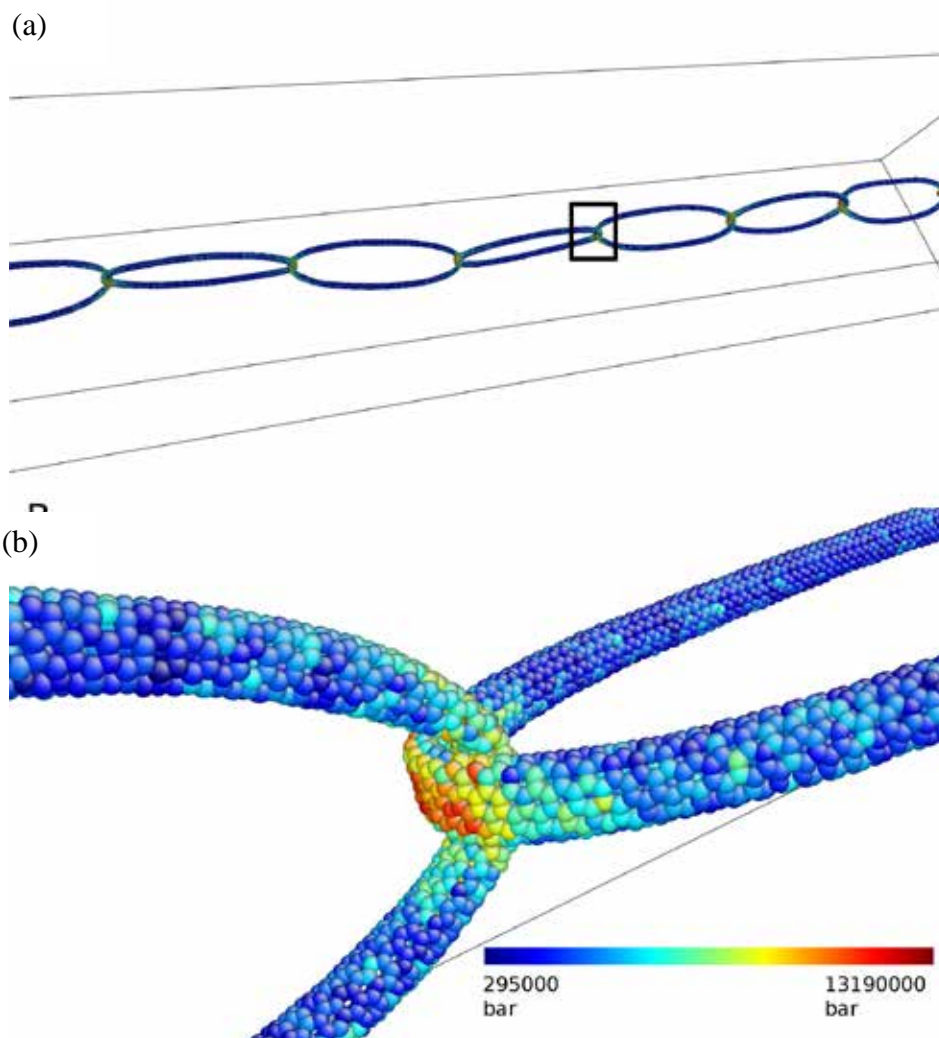


Figura 4.12 – (a) Estrutura da corrente no momento anterior à fratura, com átomos coloridos de acordo com a tensão local. (b) Visão ampliada da junta entre dois elos, onde a maior parte da tensão é acumulada.

4.2.3 Nanocorrentes - Avaliação da influência dos diâmetros de anel e nanotubo

Após a análise da influência do número de anéis usados na descrição de nanocorrentes usando condições periódicas, o passo seguinte foi estudar a influência da estrutura dos anéis (diâmetro d e diâmetro dos anéis D) nas propriedades mecânicas das nanoestruturas formadas. Para isso, foram construídas 8 correntes com composição distinta, detalhadas na Tabela 4.4, cada qual contendo 10 anéis. Nas correntes chamadas de “puras”, apenas um tipo de nanotubo é usado; nas correntes chamadas “mistas”, dois nanotubos distintos foram usados. Estas foram submetidas ao teste de tração uniaxial detalhado na seção 3.3.2. As curvas de tensão-deformação obtidas nos testes foram qualitativamente análogas às mostradas na Figura 4.10. Os valores das propriedades estimadas para as correntes puras estão apresentados nas Tabelas 4.5 e 4.6, e para as correntes mistas na Tabela 4.7.

Tabela 4.4 – Descrição das nanocorrentes criadas, informando quiralidade, diâmetros do anel (D) e nanotubos (d) e a razão entre os diâmetros (d). Correntes puras são formadas por apenas um tipo de elo, enquanto correntes mistas por dois tipos.

Nome da Corrente	Anel Central	Anel Lateral
Correntes Puras		
552	(5,5) D = 15,67 nm; d = 0,67 nm d = 23,39	
554	(5,5) D = 31,34 nm; d = 0,67 nm d = 46,78	
558	(5,5) D = 62,68 nm; d = 0,67 nm d = 93,56	
10102	(10,10) D = 15,67 nm; d = 1,34 nm d = 11,70	
10104	(10,10) D = 31,34 nm; d = 1,34 nm d = 23,39	
10108	(10,10) D = 62,68 nm; d = 1,34 nm d = 46,78	
Correntes Mistas		
55210102	(5,5) D = 15,67 nm; d = 0,67 nm d = 23,39	(10,10) D = 15,67 nm; d = 1,34 nm d = 11,70
55410104	(5,5) D = 31,34 nm; d = 0,67 nm d = 46,78	(10,10) D = 31,34 nm; d = 1,34 nm d = 23,39

Tabela 4.5 – Tensão de ruptura (GPa) das correntes puras.

D(nm)	15,67	31,34	62,68
d(nm)			
0,67	3,78	3,01	2,73
1,34	2,24	3,73	14,93

Tabela 4.6 – Deformação de ruptura (%) das correntes puras.

D(nm) \ d(nm)	15,67	31,34	62,68
0,67	52,1	50,3	45,1
1,34	44,0	55,2	37,1

Tabela 4.7 – Propriedades mecânicas das correntes mistas.

D(nm)	Tensão de Ruptura (GPa)	Deformação de Ruptura (%)
15,67	1,83	48,1
31,34	1,34	37,7

Através do exame do comportamento das estruturas durante o teste, podemos obter um melhor entendimento do comportamento mecânico e correlacionar os resultados do teste de estabilidade dos anéis com os resultados agora obtidos. As estruturas feitas a partir do nanotubo de diâmetro 0,67 nm, que no teste de estabilidade manteve sua estrutura após o aquecimento sem a presença de defeitos ou dobras significativas (Tipo 1), apresentaram um comportamento bastante coerente, apresentando uma diminuição em suas propriedades mecânicas à medida que o diâmetro do anel aumenta. A Figura 4.13 compara as correntes 552 e 554:

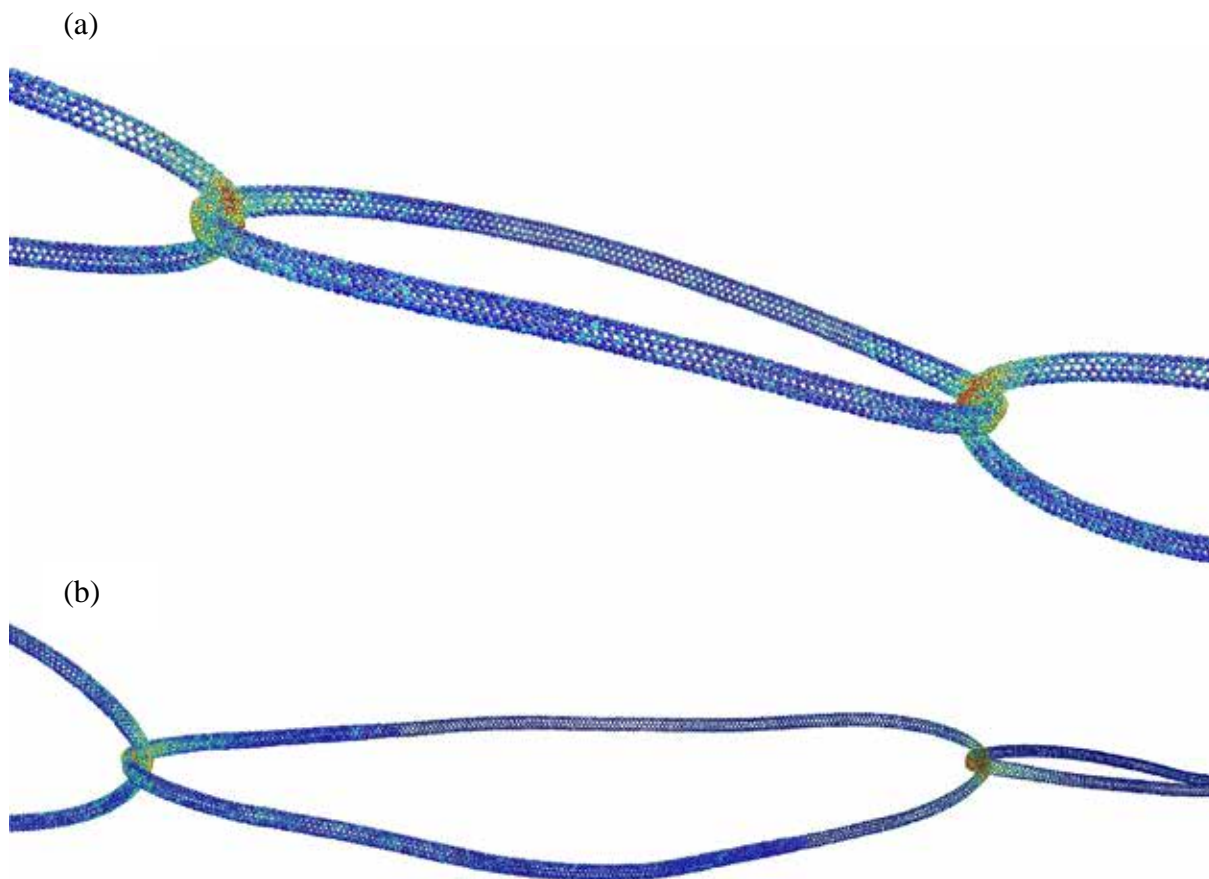


Figura 4.13 – (a) Correntes 552 e (b) 554 antes da ruptura. Os átomos são coloridos pela tensão de von Mises.

Nestes resultados, percebe-se que há uma elongação significativa nos anéis comparados à configuração inicial, sendo este o motivo para a grande deformação de ruptura observada, de até 50% (Tabela 4.6). Deve-se destacar que esta elongação (prévia a ruptura) é reversível, ou seja, após a remoção da tensão de deformação a corrente volta ao seu estado original. Isto confere uma grande elasticidade a estas correntes, quando comparada aos nanotubos e grafeno (deformação máxima de 21% conforme Seção 4.1). A tensão de ruptura destes materiais fica entre 1.3 e 4.0 GPa (exceto o caso anômalo a ser discutido posteriormente), muito inferiores à de um nanotubo sob tração uniaxial ao longo do seu eixo (100 GPa, conforme seção 4.1). Porém deve-se destacar que este valor é muito superior à materiais convencionais, por exemplo, virtualmente todos os tipos de aços e ligas metálicas (0,5 – 1,5 GPa), e similares a materiais de alto desempenho (fibras de carbono, kevlar, por exemplo) (1,8 – 3,7 GPa) (Cardarelli, 2008). Temos então correntes com grande elasticidade e elevada resistência mecânica, comparado a materiais tradicionais.

Nota-se também pelas Figuras 4.12 e 4.13 que o ponto de maior tensão se dá no contato entre os elos da corrente, sendo este o local onde a fratura se inicia e propaga, conforme ilustrado na Figura 4.14. Esta localização de tensão excessiva em um dado ponto do anel é que induz a fratura em valores de tensão total muito inferiores quando comparado ao nanotubo sob tração uniaxial, conforme discutido no parágrafo anterior.

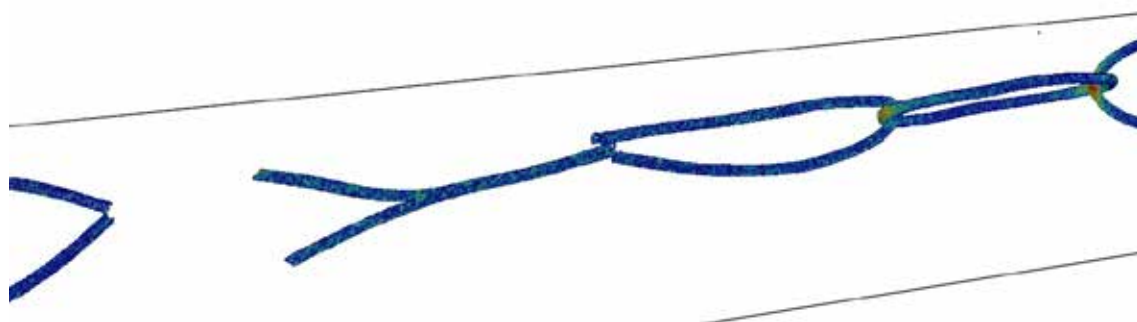


Figura 4.14 – Ilustração do processo de fratura da corrente 552.

É notável que, pelo fato da tensão se acumular principalmente nas interfaces dos elos, a tensão de ruptura diminui ao se aumentar o diâmetro do anel utilizado, pois as interfaces são virtualmente as mesmas, porém a estrutura é maior, logo, uma parcela maior da estrutura não está contribuindo durante a deformação, o que leva a uma diminuição da tensão global da estrutura.

Já as estruturas feitas a partir do nanotubo de diâmetro 1,34 nm mostram um comportamento oposto para os diâmetros de anel de 15,67 e 31,34 nm e aparentemente anômalo para o diâmetro 62,68 nm. A Figura 4.15 compara as estruturas das correntes 10102 e 10104 sob deformação.



Figura 4.15 – (a) Corrente 10102 e (b) 10104 previamente à fratura. Os átomos são coloridos pela tensão de von Mises.

Devido à formação de uma estrutura com dobras, constatada no teste de estabilidade (comportamento Tipo 2), a corrente 10102 se fragilizou, pois os contatos entre elos foram comprometidos, visto que as dobras ocasionam uma maior alongação das ligações C-C próximas as juntas. Isto não ocorreu com as correntes 552, 554 e 10104, estas apresentando propriedades semelhantes entre si.

A corrente 10108 (Figura 4.16) teve um resultado anômalo devido a um evento não observado em outros testes: o surgimento de ligações covalentes entre anéis diferentes. Os defeitos criados nos elos vizinhos e/ou a excessiva deformação fora do plano levaram a formação de átomos C-C mais “reativos”, induzindo a criação destas ligações. Assim, houve um acréscimo significativo de resistência, a custo de uma menor elasticidade.

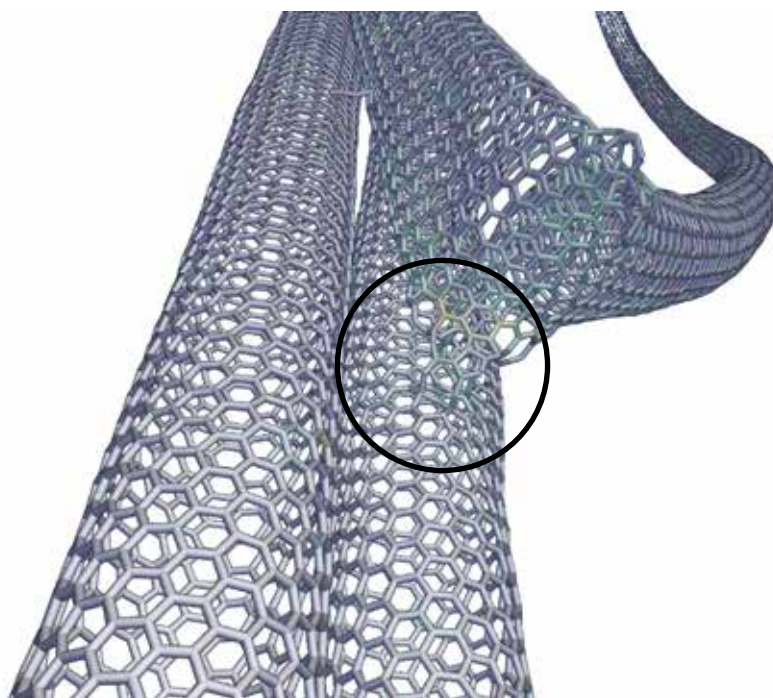


Figura 4.16 – Estrutura da corrente 10108 antes da fratura, onde a formação de ligações covalentes entre átomos de C de anéis distintos pode ser vista.

Correntes mistas apresentaram redução em suas propriedades, pois a diferença de diâmetro de nanotubo nas junções levou a falhas irreversíveis através do colapso do nanotubo de maior diâmetro ao redor do nanotubo de menor diâmetro, criando uma repulsão extrema na região. Este efeito é ilustrado na Figura 4.17.



Figura 4.17 – Estrutura da corrente 55210102 antes da fratura, onde a diferença de diâmetros leva a falhas irreversíveis.

4.2.4 Nanocorrentes – Avaliação da influência da presença de defeitos

Nas correntes estudadas nas seções anteriores, partiram-se de anéis com junção perfeita entre extremidades de um nanotubo. Na prática, a síntese destes anéis, envolvendo união entre duas extremidades dificilmente levaria a este contato perfeito, induzindo defeitos na junção entre as duas extremidades. Buscando obter uma representação mais realista destas estruturas, e averiguar o impacto de alguns tipos de defeitos comuns em nanotubos de carbono nas propriedades mecânicas das correntes, foram criadas correntes contendo defeitos na junção entre as extremidades do nanotubo. Dessa forma foram criadas 3 correntes iguais a corrente 552 (seção 4.2.4) porém com alguns defeitos, denominadas B1, B2 e B3. Suas estruturas são mostradas na (Figura 4.18). As propriedades obtidas nos testes de deformação estão apresentadas na Tabela 4.8.

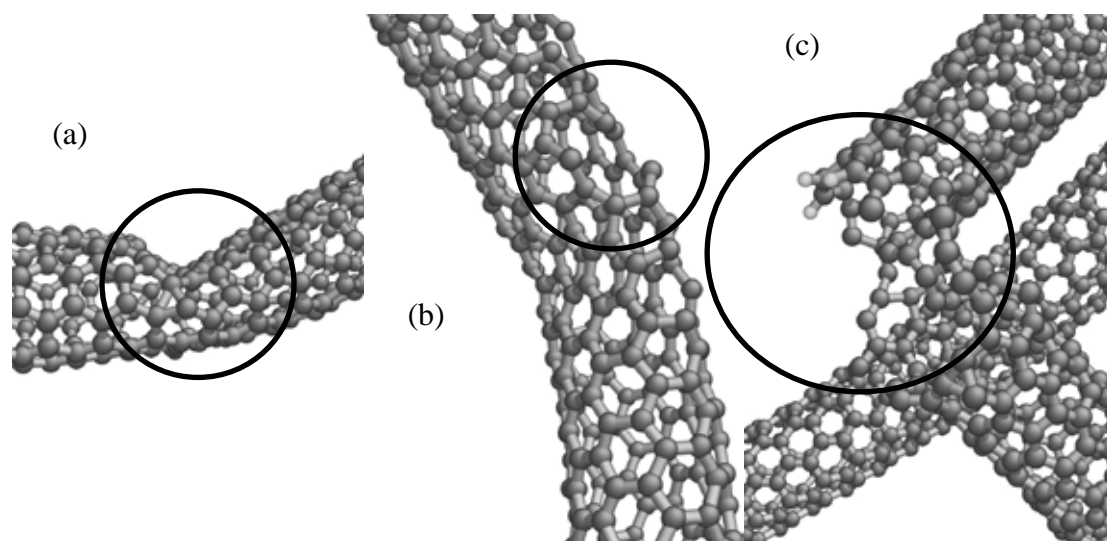


Figura 4.18 – (a) Corrente B1, que apresenta um elo levemente fora do plano circular. (b) Corrente B2, que apresenta átomos faltando. (c) Corrente B3, apresentando ruptura parcial do nanotubo.

Tabela 4.8 – Propriedades mecânicas das correntes defeituosas em comparação com a corrente formada por anéis sem defeitos.

Nome da Corrente	Tensão de Ruptura (GPa)	Deformação de Ruptura (%)
552	3,78	52,1
B1	3,64	61,8
B2	8,83	64,9
B3	3,76	50,0

Surpreendentemente, os resultados foram no mesmo nível e até superiores à corrente perfeita. Após análise das estruturas durante os testes, foram constatadas novamente ligações covalentes entre anéis, agora ainda mais favoráveis considerando a maior abundância de átomos subcoordenados, consequência dos defeitos. Na Figura 4.19 estão mostrados alguns exemplos destas ligações ocorridas nos testes. Estas ligações garantem uma maior resistência mecânica às estruturas. Nota-se por exemplo, na Figura 4.19 que é formado um filamento linear de átomos de carbono, o qual o potencial interpreta como uma sequência de ligações C-C simples e triplas, que seriam extremamente resistentes.

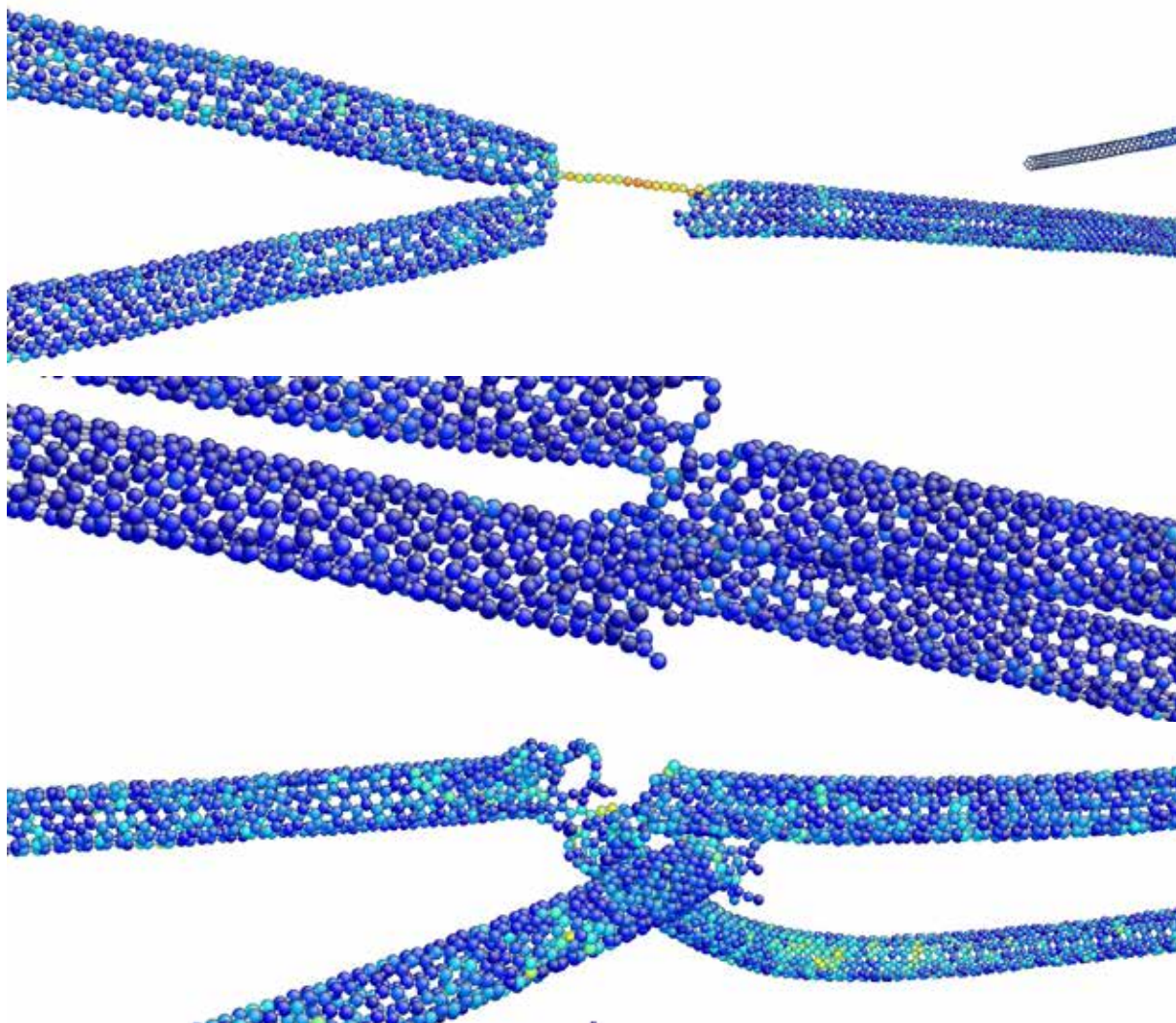


Figura 4.19 – Exemplo de *crosslinks*, ligações covalentes entre anéis.

4.2.5 Nanocorrentes – Sumário dos diferentes comportamentos observados

Nos testes realizados nas seções 4.2.2, 4.2.3 e 4.2.4, pode se observar três comportamentos distintos em relação à natureza do contato entre os anéis e do comportamento mecânico resultante:

- Junção de elos perfeita
- Junção de elos imperfeita
- *Crosslinks*

Na junção de elos perfeita, os nanotubos no anel mantêm sua estrutura cilíndrica durante o processo de relaxação e aquecimento e, durante a aplicação de deformação, se

achata nas juntas e sofrem compressão até o momento da fratura. Tem-se neste caso um maior controle sobre a maneira que a deformação ocorre, e as propriedades mecânicas pouco variam entre as correntes que apresentam este comportamento. As correntes 552, 554, 558 e 10104 apresentaram este comportamento e ele é visível na Figura 4.13. Podemos correlacionar este comportamento com os anéis que apresentam comportamento Tipo 1 (Seção 4.2.1). Deve-se ressaltar ainda que esse comportamento é reversível caso a deformação aplicada seja inferior à deformação de ruptura.

Na junção de elos imperfeita, devido ao surgimento de dobras, previstas nos testes de estabilidade realizados, os contatos entre anéis não são completos, e a presença de dobras afeta negativamente as propriedades mecânicas da estrutura. A corrente 10102 apresenta este comportamento e ele é visível na Figura 4.15. Podemos correlacionar este comportamento com os anéis de pequeno diâmetro que apresentam comportamento Tipo 2 (Seção 4.2.1).

Finalmente, nos *crosslinks*, ocorre a formação de ligações covalentes ligando anéis entre si, tanto por defeitos da estrutura como pelo surgimento de dobras. Estas ligações agregam resistência mecânica ao custo de elasticidade, porém os efeitos são erráticos, podendo aumentar ou diminuir as propriedades mecânicas dos anéis. As demais correntes apresentaram este comportamento e ele é visível nas Figuras 4.16 e 4.19. Podemos correlacionar este comportamento com os anéis de elevado diâmetro que apresentam comportamento Tipo 2 (Seção 4.2.1). A distinção entre os dois últimos comportamentos se dá por que no segundo caso, os defeitos que surgem na estrutura tendem a surgir nas junções entre anéis, logo facilitando a ocorrência de *crosslinks*, que de certa forma compensam a natureza defeituosa dos anéis. Neste caso, a formação destas ligações estáveis não permite que uma sequência de deformações aplicadas possa ser reversível como no primeiro caso (junção perfeita), ou seja uma vez que os *crosslinks* são formados, não podem mais ser desfeitos de forma simples, o material é deformado de maneira permanente.

Idealmente, o comportamento mais favorável para aplicações práticas é o primeiro, pois apresenta propriedades satisfatórias e permite um maior controle sobre estas. Deve-se notar que os defeitos que possam aparecer no processo de síntese dessas estruturas (e consequentemente o surgimento de *crosslinks*) não afetam negativamente as propriedades das correntes, o que pode ser visto como um aspecto positivo. Também é notável que estruturas com d baixo tendem a apresentar o comportamento de junção de elos imperfeita, logo se recomenda que não sejam utilizadas.

Visto que o melhor comportamento possível se dá em nanotubos de diâmetro pequeno, foi estudada a possibilidade de adicionar reforços aos nanotubos de maior diâmetro, com o objetivo de permitir que estes mantenham sua estrutura e, conseqüentemente, sejam viáveis para o uso em correntes oferecendo propriedades mais estáveis.

4.2.6 Nanocorrentes – Avaliação da influência da presença de reforços

Analogamente a seção 4.2.4, partiu-se de anéis que apresentavam o comportamento Tipo 2 (Seção 4.2.1), que formaram estruturas não favoráveis (Figura 4.15) e, através da inclusão artificial de outras nanoestruturas no interior do anel original, tentou-se limitar as deformações indesejadas (dobras na direção axial e radial conforme visto na seção 4.2.1), buscando uma configuração estável mais próxima do Tipo 1, preferencialmente com propriedades mecânicas superiores àquelas até agora apresentadas.

O primeiro tipo de reforço investigado foi a inserção de fulerenos na estrutura anelar, formando um análogo dos *peapods* amplamente estudados na literatura (Georgakilas, 2015; Krive *et al.*, 2006), porém em forma de anel. Desta forma, diversas estruturas com diferentes densidades de fulerenos foram testadas, como mostradas na Figura 4.20. Percebe-se por estes resultados que nenhuma configuração testada se mostrou capaz de atingir o efeito desejado. De certa forma, os fulerenos até provocavam a aparição de defeitos mais severos, pois, ao se agruparem aleatoriamente dentro da estrutura, deixavam lacunas que permitem o surgimento de dobras.

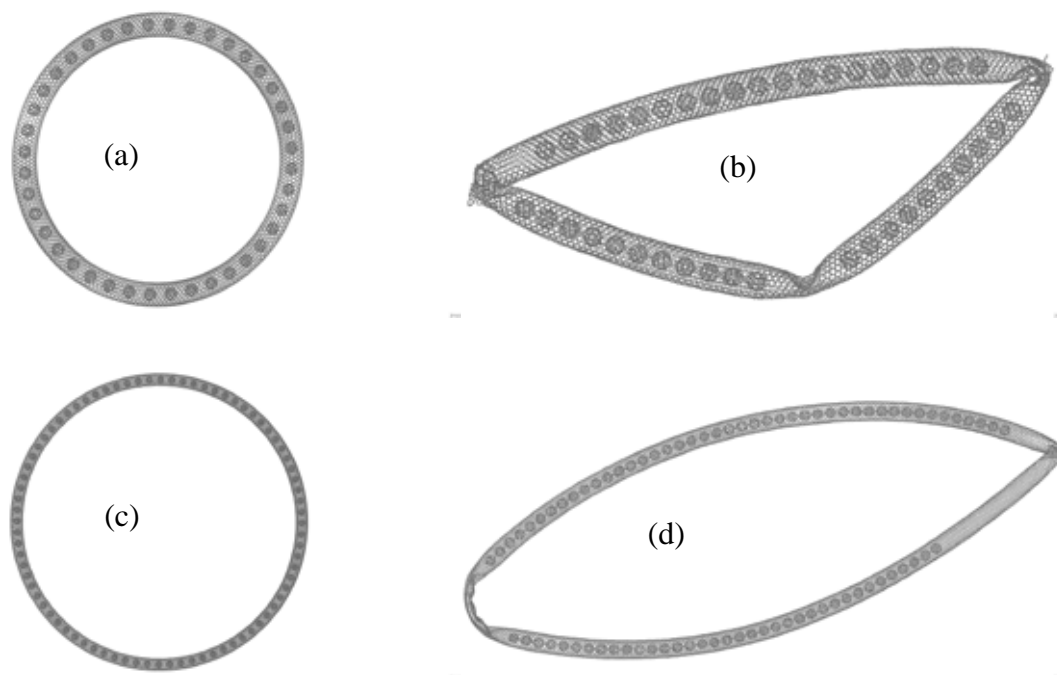


Figura 4.20 – Exemplo de reforços utilizando fulerenos. Anel I preenchido de fulerenos (a) antes e (b) depois das etapas de relaxação estrutural. Anel J preenchido de fulerenos (c) antes e (d) depois das etapas de relaxação estrutural.

O segundo tipo de reforço testado foi a inserção de um ou mais nanotubos de menor diâmetro dentro da estrutura anelar, formando análogos de nanotubos de múltipla camada (MWCNT). Desta forma, temos efetivamente um anel de duas ou mais camadas. Para verificar a eficácia do reforço proposto, uma estrutura bicamada foi feita combinando os anéis A e I, que posteriormente passou pelas etapas de relaxação estrutural e aquecimento. A distância entre as camadas é próxima de 0,34 nm, como observado experimentalmente. A Figura 4.21 mostra o resultado do teste, comparativamente ao resultado do Anel I, buscando isolar o efeito do reforço.

A adição de um segundo anel visivelmente impactou a transformação do anel original durante o processo, visto que a estrutura, em grande parte, se manteve estável e sem apresentar dobras acentuadas. Deve se ressaltar que o anel utilizado como reforço é estável por si só, ou seja, ele não apresenta graus de liberdade suficientes para entrar em colapso. Para remover qualquer dúvida, foram criadas mais duas estruturas; uma bicamada, utilizando os anéis I e M, ambos os quais colapsaram durante os testes individuais, e uma tricamada, utilizando os anéis A, I e M, para verificar se é a natureza “incompressível” do anel A que garante a manutenção da forma característica aos anéis multicamada.

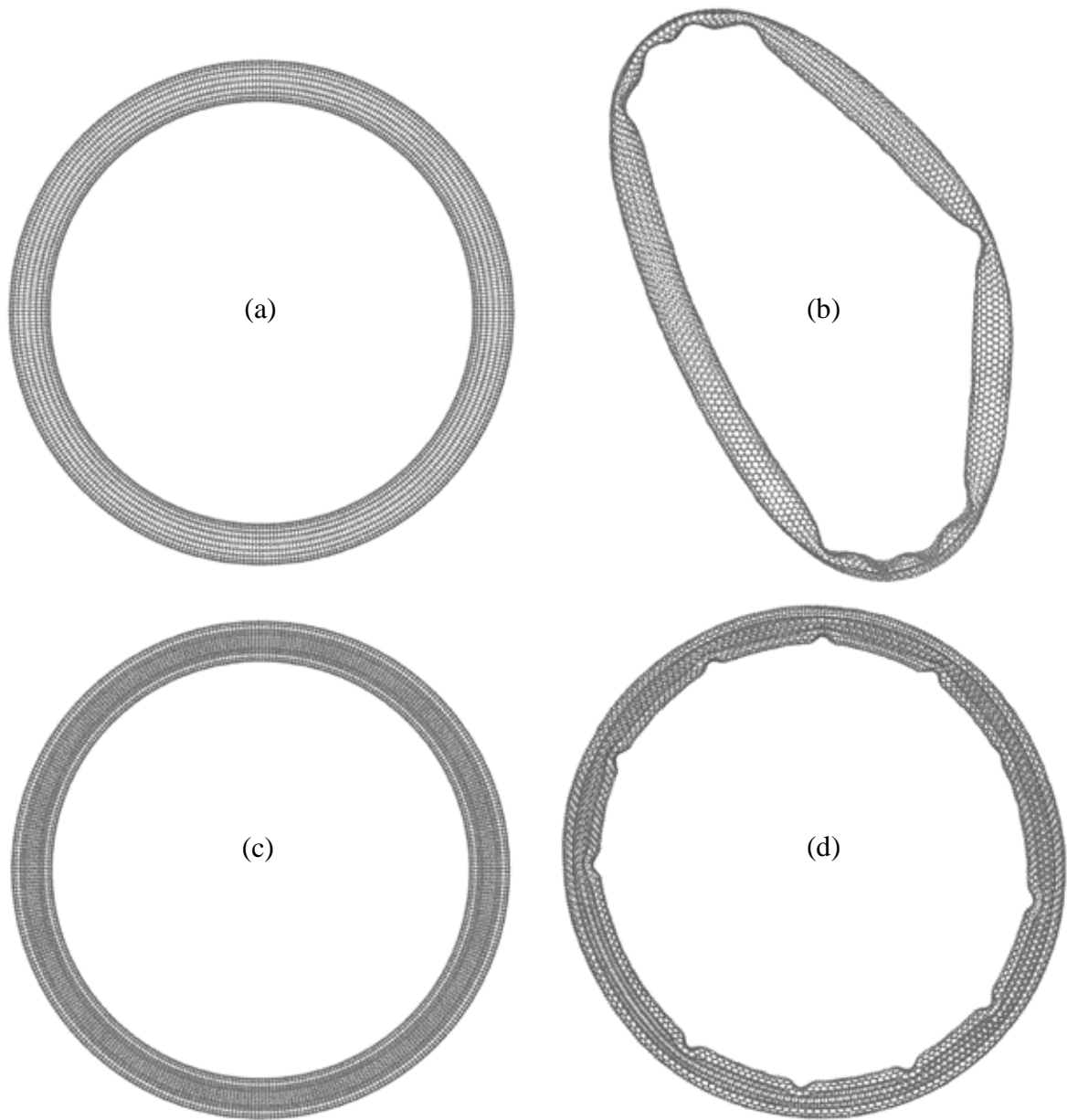


Figura 4.21 – Exemplo de reforços utilizando nanotubos. Anel I original (a) antes e (b) depois das etapas de relaxação estrutural. Anel I reforçado pelo anel A (Seção 4.2.1) (c) antes e (d) depois das etapas de relaxação estrutural.

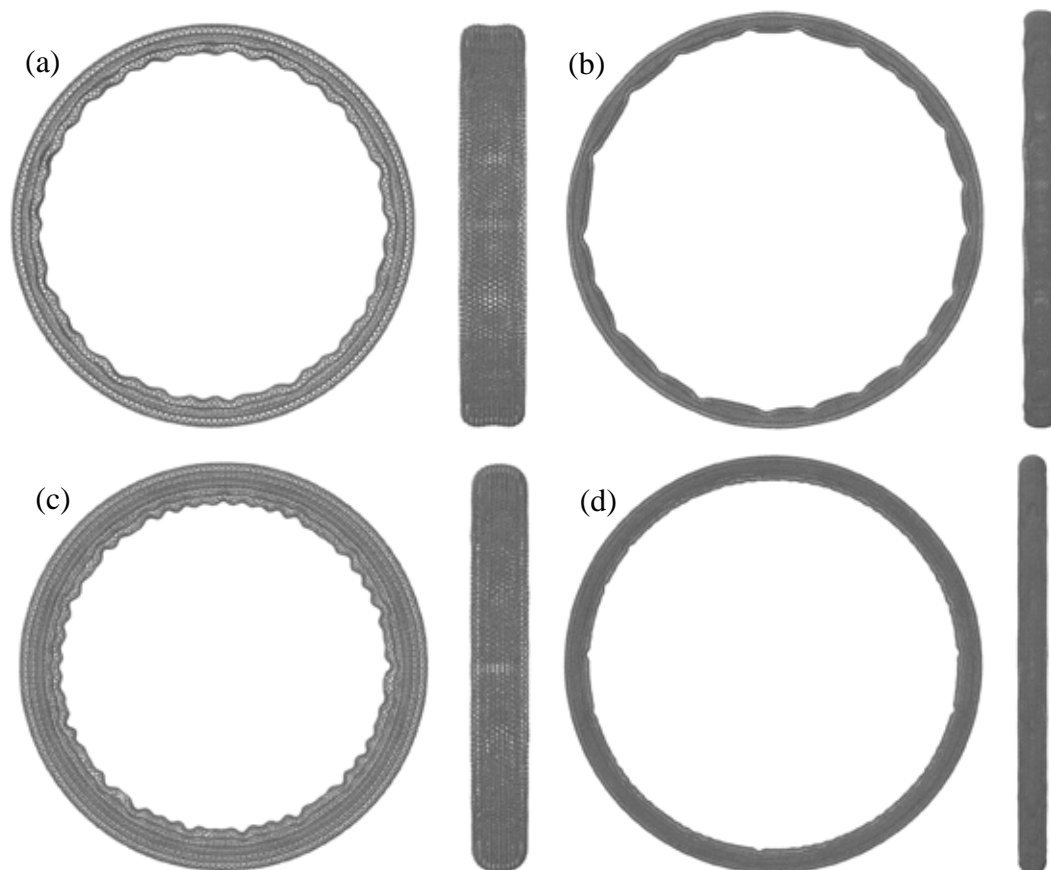


Figura 4.22 – Exemplo de reforços utilizando nanotubos após as etapas de relaxação estrutural e aquecimento. (a) Anel M reforçado pelo anel I. (b) Anel N reforçado pelo anel J. (c) Anel M reforçado pelos anéis I e A. (d) Anel N reforçado pelos anéis J e B.

É visível que a ausência de um nanotubo por si só estável efetivamente inviabiliza a estabilização de um anel que por si só seja instável, pois as estruturas que não contêm um anel estável (4.22(a) e (b)) entram em colapso da mesma forma que quando separadas. Desta forma, a última etapa é averiguar se o reforço consistindo de um anel estável dentro de um anel instável proposto, além de permitir a manutenção da estrutura cilíndrica, efetivamente melhora as propriedades mecânicas de nanocorrentes. Para isto, foram realizados dois testes, um com o reforço e outro sem. Nestes testes, foram utilizadas estruturas de menor dimensão (dois elos ao invés de dez como checado no testes de convergência), a fim de obter um resultado semi-quantitativo. As propriedades obtidas deste teste estão apresentadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Comparação das propriedades mecânicas de uma corrente com e sem reforço.

Nome da Corrente	Tensão de Ruptura (GPa)	Deformação de Ruptura (%)
Corrente 10104 com Reforço	2,62	28,0
Corrente 10104 sem Reforço	6,07	58,0

Estes resultados são justificados pelo que se observa na Figura 4.23. Nesta a estrutura reforçada não consegue se achatar para melhor dispersar a tensão, que é maior devido à maior quantidade de camadas interagindo em proximidade. Ou seja, a estrutura não é tão flexível como no caso estudado na seção 4.2.3. Há um excesso de tensão acumulada na junta entre os elos. Desta forma, a rigidez conferida pela inserção de outro anel efetivamente fragiliza a estrutura, observado pela falha catastrófica da estrutura reforçada na Figura 4.23.

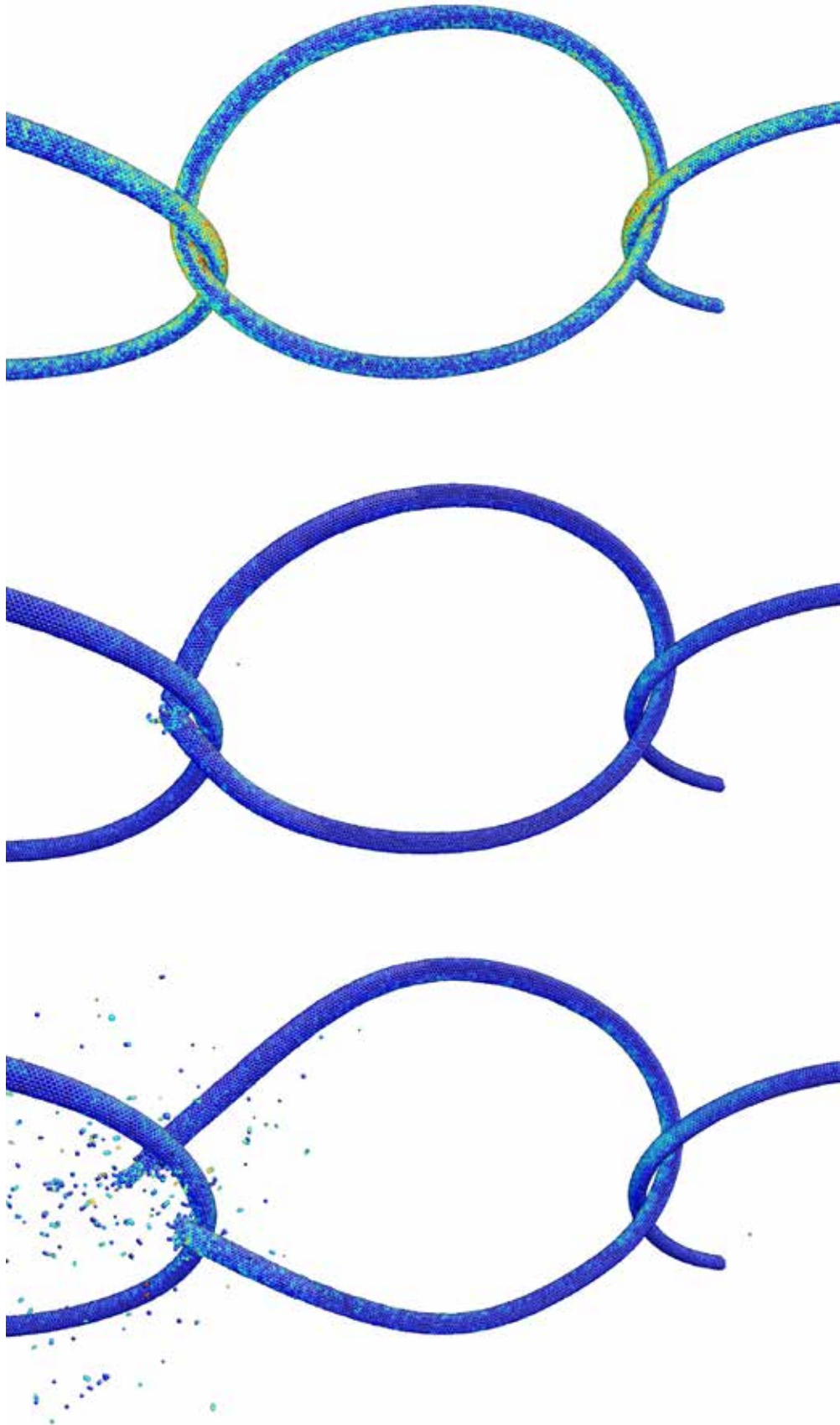


Figura 4.23 – Imagens da ruptura de uma corrente reforçada por camadas adicionais de nanotubos. Os átomos são coloridos pela tensão de von Mises.

4.2.7 Nanogrades

Analogamente às correntes, o primeiro passo na investigação destas estruturas é o teste de convergência. Nestes testes, foi realizado o teste mecânico de tração biaxial em 5 nanogrades de diferentes tamanhos feitas a partir do anel A (Figura 4.24). O volume das estruturas foi calculado analogamente ao caso das correntes (equação 4.3).

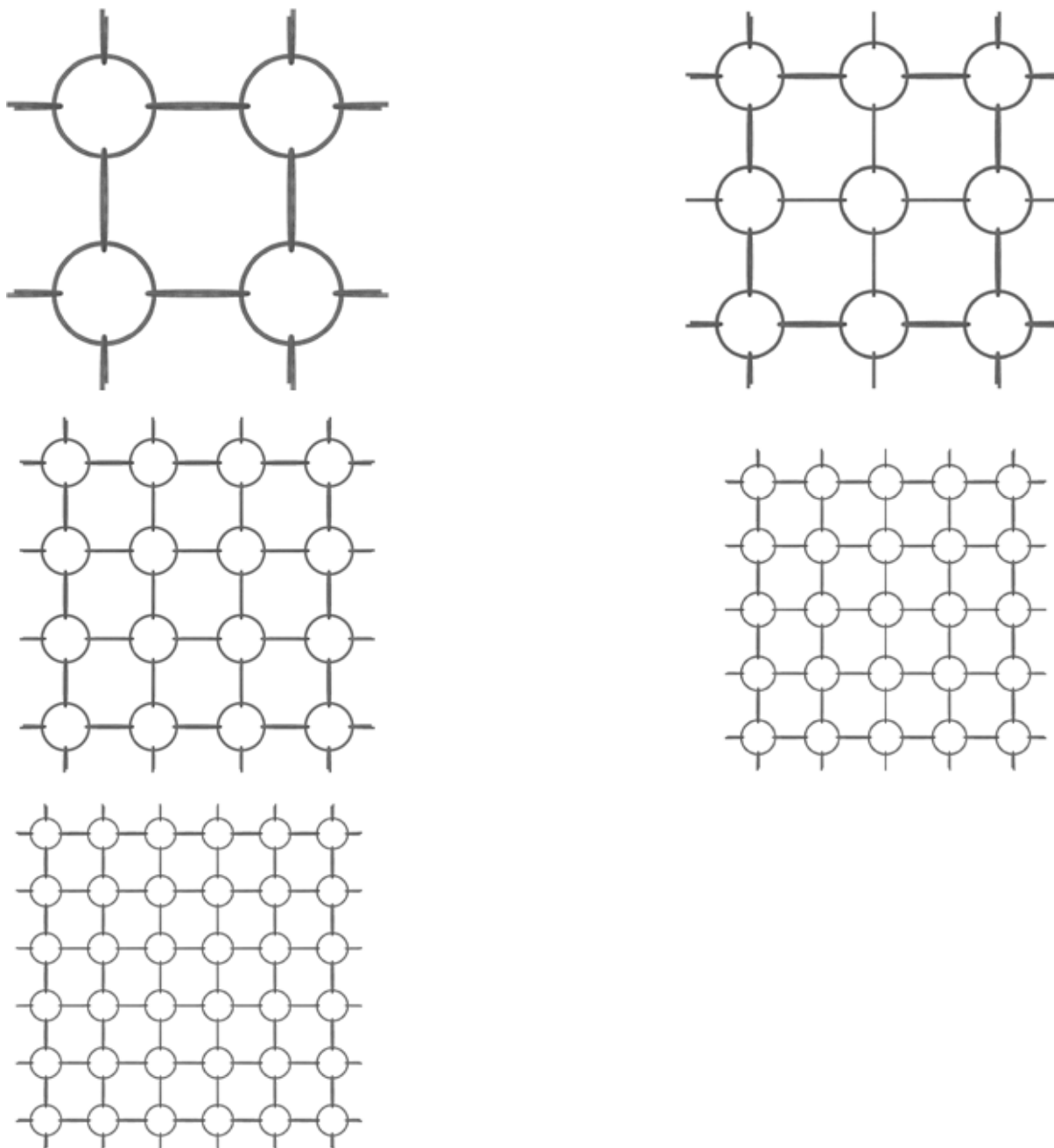


Figura 4.24 – Nanogrades utilizadas no teste de convergência, empregando {12, 27, 48, 75 e 108} anéis formados por nanotubos (5,5), com $D = 15,67$ nm.

As curvas de tensão-deformação geradas são apresentadas na Figura 4.25, e as propriedades medidas são dadas na Tabela 4.10.

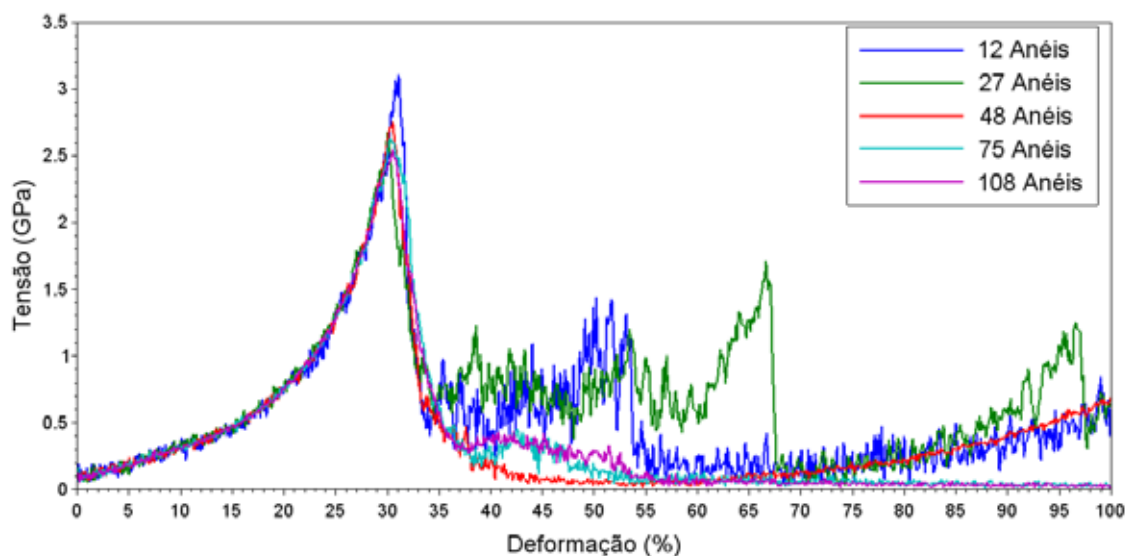


Figura 4.25 – Curvas de tensão-deformação das diversas nanogrades no teste de convergência.

Tabela 4.10 – Tensão e deformação de ruptura dos testes realizados

Número de Anéis	Tensão de Ruptura (GPa)	Deformação de Ruptura (%)
12	3,10	31,1
27	2,67	30,0
48	2,76	30,5
75	2,63	30,3
108	2,55	30,5

Assim como no teste de convergência das nanocorrentes, o comportamento das estruturas durante o teste virtualmente não diferiu, como pode ser visto na Figura 4.25. Suas propriedades variaram com variação na dimensão da caixa periódica como era esperado, e tendo em vista que a escolha deve levar em conta tanto esta variação como o aumento no custo computacional para a realização de testes, o número de anéis escolhido foi 75, pois o aumento para 108 acarretaria em um aumento muito grande de custo computacional e

inviabilizaria testes adicionais. Nota-se que a tensão de ruptura é muito próxima às medidas para a corrente (1-D) formada pelos mesmos anéis (seção 4.2.2, Tabela 4.2), porém a deformação de ruptura é ligeiramente inferior.

O comportamento das estruturas durante o teste de deformação bidimensional é ilustrado nas Figuras 4.26 e 4.27, que é plenamente compatível com as observações da seção anterior. Nota-se que o anel tem menos liberdade para sofrer deformação devido à natureza do teste (deformação simultânea em duas direções ortogonais), o que leva à redução na deformação de ruptura comparada ao caso 1-D (correntes) conforme observado. O acúmulo de tensão se dá novamente junto aos contatos, por isso a similaridade da tensão de ruptura prevista para a corrente análoga.

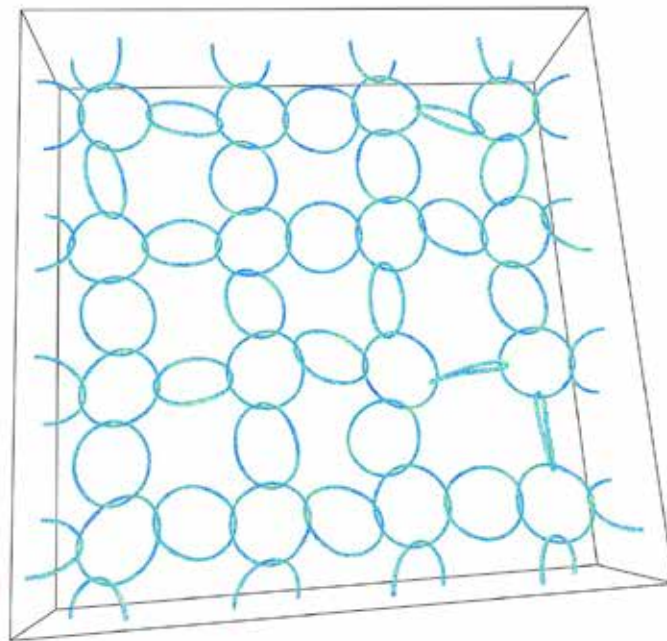


Figura 4.26 – Estrutura relaxada e em temperatura ambiente de uma das grades utilizada no teste (48 anéis).

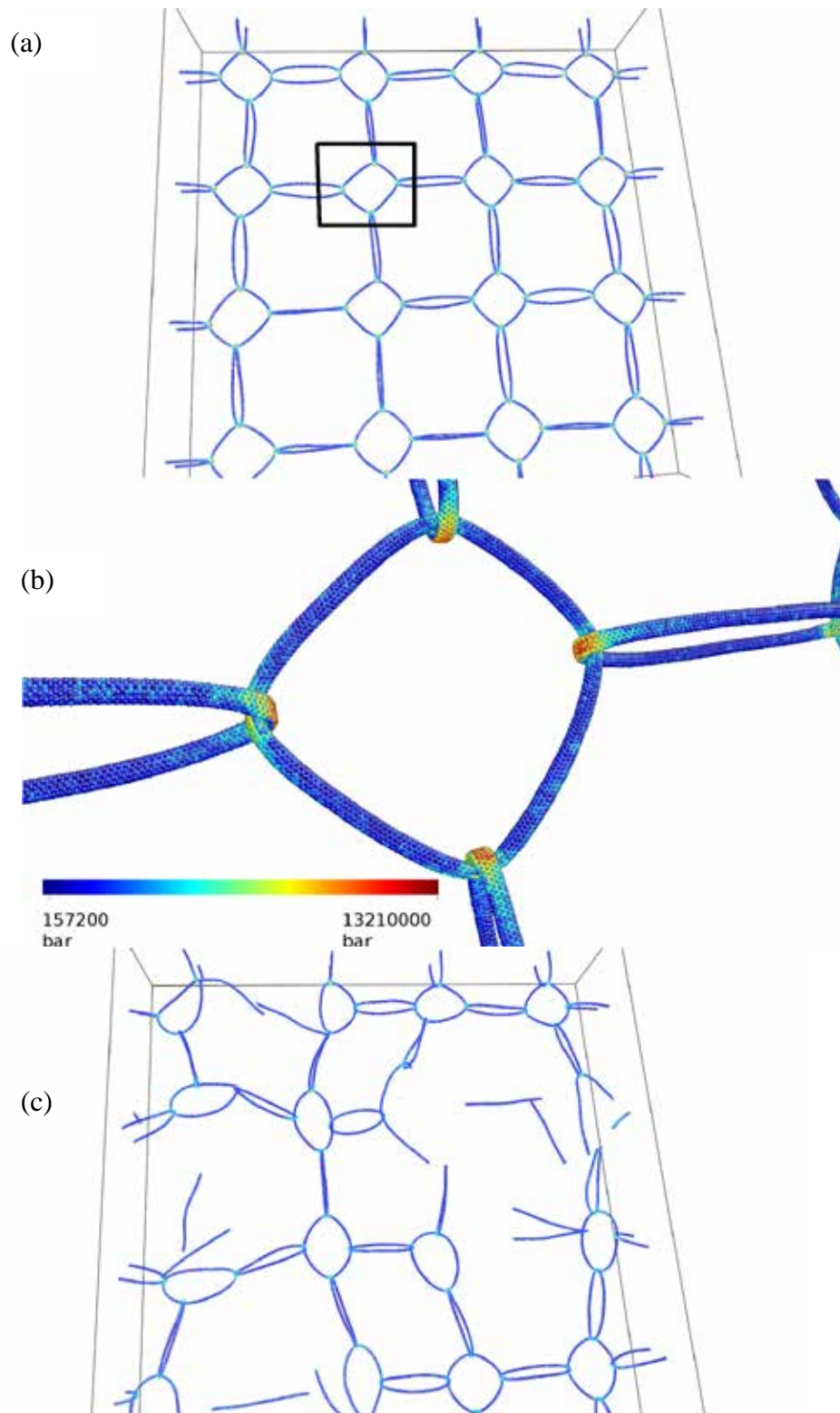


Figura 4.27 – (a) Estrutura da corrente no momento anterior à fratura, colorida de acordo com a tensão. (b) Close-up das juntas, onde a maior parte da tensão é acumulada. (c) Processo de fratura da estrutura. Os átomos são coloridos pela tensão de von Mises.

4.3 Híbridos Grafeno-Nanotubo (CNTG)

Conforme discutido na seção 2.2, busca-se entender melhor a natureza do contato entre os domínios de grafeno e nanotubos em nanoestruturas híbridas tal qual o *rebar graphene* (Tour *et al.*, 2014), e o seu comportamento mecânico em testes de deformação uniaxial.

Inicialmente, foram propostas 6 estruturas ideais, caracterizadas por domínios contínuos de grafeno e nanotubos alinhados em uma dada direção: 3 estruturas denominadas “CNT-1G” e 3 estruturas denominadas “CNT-2G”. O primeiro grupo apresenta um nanotubo incorporado em uma folha de grafeno, e o segundo, um nanotubo conectando duas folhas de grafeno. Em cada grupo, foram utilizadas 3 distâncias características para o domínio de nanotubo, mantendo o domínio de grafeno constante. Para gerar estas estruturas, partiu-se de estruturas artificiais retangulares (Figuras 4.28 e 4.30) feitas a partir de domínios de grafeno, e, através da relaxação estrutural, os domínios de nanotubo surgiram espontaneamente, conforme visto nas Figuras 4.29 e 4.31.

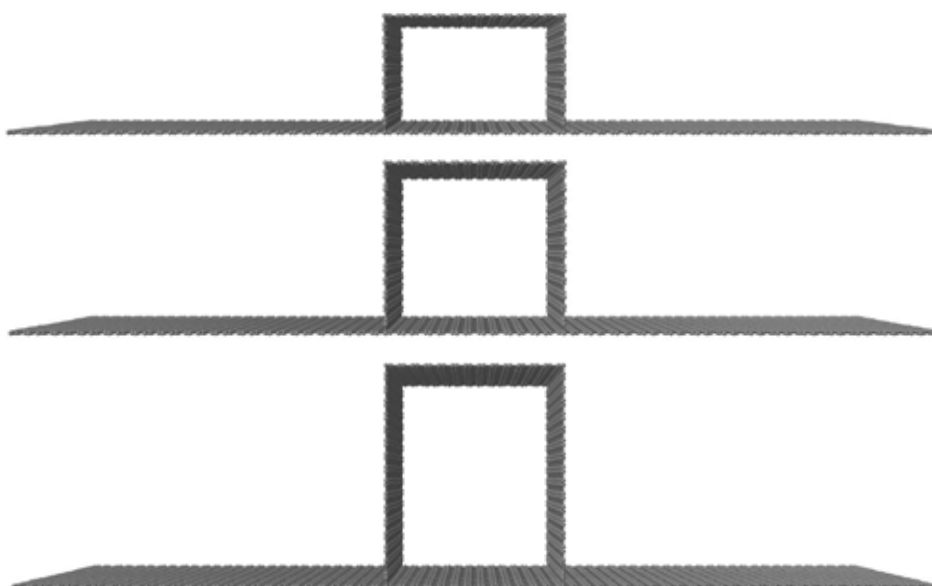


Figura 4.28 – Estrutura artificial de partida para CNT-1Gs A, B e C.

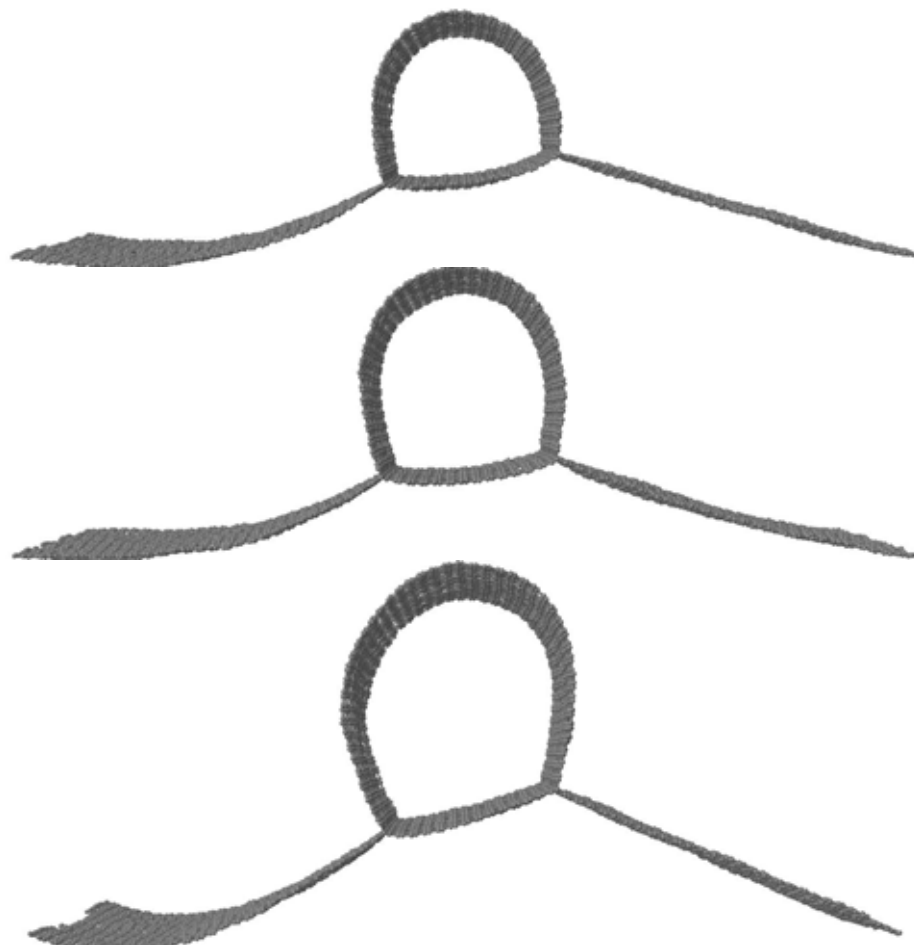


Figura 4.29 – Estrutura relaxada e à temperatura ambiente dos CNT-1Gs A, B e C.

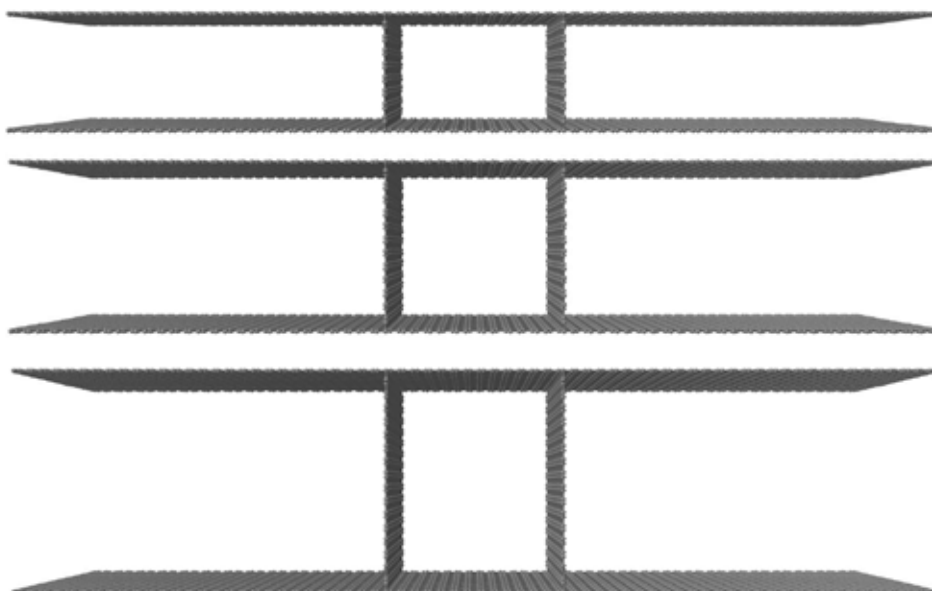


Figura 4.30 – Estrutura artificial de partida para CNT-2Gs A, B e C.

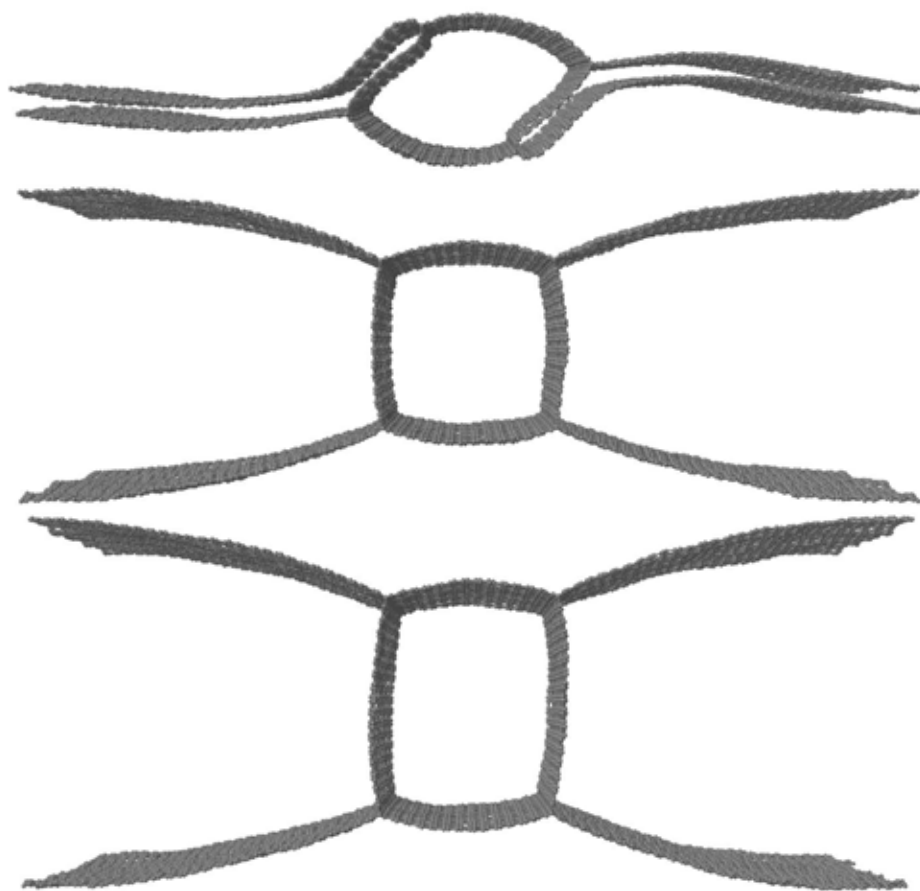


Figura 4.31 – Estrutura relaxada e à temperatura ambiente dos CNT-2Gs A, B e C.

Percebe-se que as estruturas apresentam ligações C-C hibridizadas em sp^3 ligando domínios de grafeno e nanotubos. As propriedades do nanotubo e das lâminas de grafeno de forma individual já foram determinadas e mostradas na seção 4.1. Logo, para verificar a influência destas ligações sp^3 conectando os domínios, foram realizados testes de tração uniaxial com a deformação aplicada paralelamente e perpendicularmente às linhas de conexão entre os domínios. Estes testes foram realizados em todas estruturas apresentadas, sendo as curvas de tensão-deformação ilustradas nas Figuras 4.32 e 4.33, e as propriedades mensuradas na Tabela 4.11.

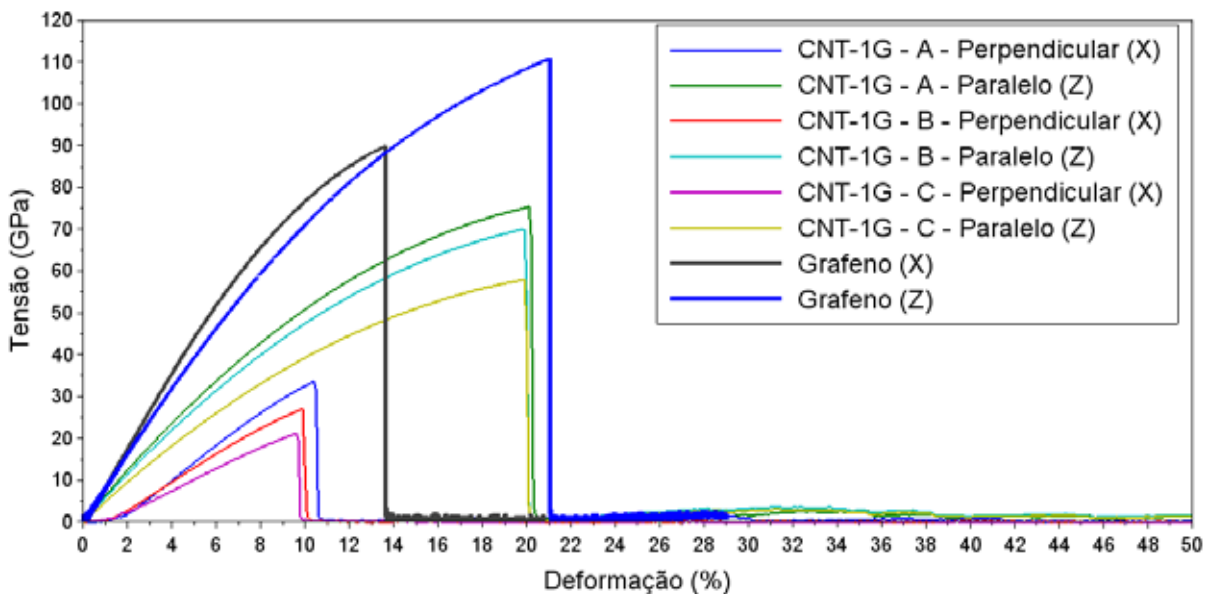


Figura 4.32 – Curvas de Tensão-Deformação dos híbridos CNT-1Gs A, B e C. As curvas do grafeno original são incluídas para efeito de comparação.

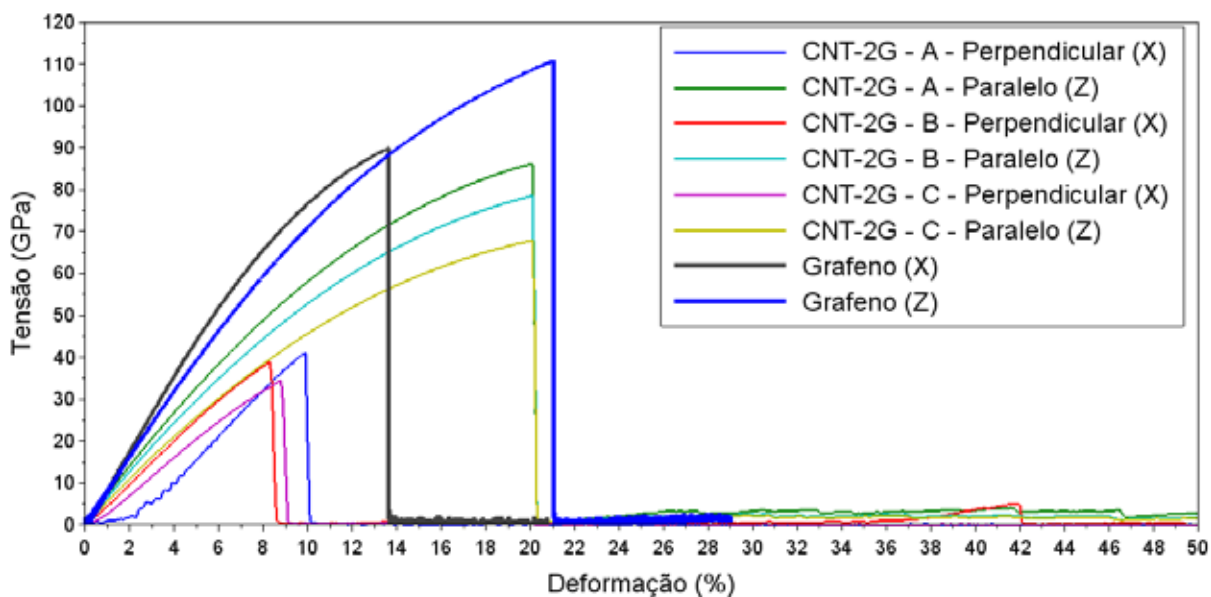


Figura 4.33 – Curvas de Tensão-Deformação dos CNT-2Gs A, B e C.

Tabela 4.11 – Tensão e deformação de ruptura dos testes realizados

Estrutura	Direção	Tensão de Ruptura (GPa)	Tensão de Ruptura - Grafeno (GPa)	Deformação de Ruptura (%)	Deformação de Ruptura - Grafeno (%)
CNT-1G - A	Perpendicular	33,6	90,0	10,4	13,6
CNT-1G - B		27,0		9,9	
CNT-1G - C		21,2		9,6	
CNT-2G - A		40,8		9,9	
CNT-2G - B		38,9		8,3	
CNT-2G - C		34,4		8,8	
CNT-1G - A	Paralela	75,4	111,1	20,1	21,1
CNT-1G - B		70,0		19,9	
CNT-1G - C		58,0		19,9	
CNT-2G - A		86,1		20,0	
CNT-2G - B		78,6		20,1	
CNT-2G - C		67,9		20,1	

A presença das ligações sp^3 causou maior efeito nos testes onde a deformação é aplicada perpendicularmente à linha de contato entre nanotubo e grafeno, levando a uma diminuição significativa da tensão de ruptura em relação ao grafeno (55 - 75% de redução), ao contrário dos testes onde a deformação era aplicada paralelamente à linha de contato, onde a diminuição foi menor (22 - 48% de redução).

As Figuras 4.34 e 4.35 ilustram ambos os casos, mostrando a estrutura previamente e logo após a ruptura, e permite entender a diferença no comportamento observado. No primeiro caso (Figura 4.34, deformação aplicada perpendicularmente a linha de contato), o

domínio de nanotubo não contribui para acumular tensão, sendo esta tensão intensificada nas ligações sp^3 devido à diferença do ângulo entre estas e as ligações sp^2 do plano, sujeitando as ligações a maiores deformações, efetivamente tornando a linha de conexão entre os domínios o ponto mais fraco do sistema. Percebe-se que a fratura se inicia e propaga preferencialmente ao longo desta linha. No segundo caso (Figura 4.35, deformação aplicada paralelamente a linha de contato), a tensão é uniformemente distribuída ao longo de toda a estrutura, e o material se comporta virtualmente como uma folha estendida de grafeno, por isso a maior similaridade entre as propriedades mensuradas. A fratura se inicia na junção e se propaga simultaneamente no grafeno e no nanotubo.

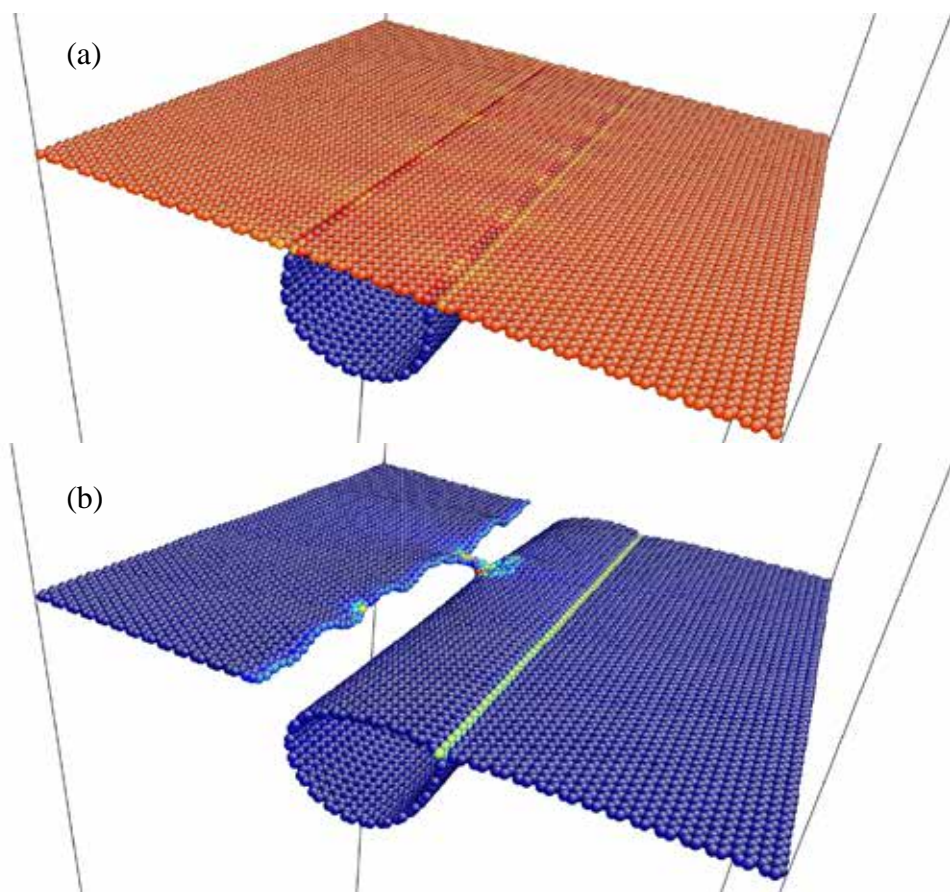


Figura 4.34 – Configurações atômicas de uma estrutura híbrida CNTG em um teste de tração uniaxial com a deformação aplicada perpendicularmente à linha de conexão nanotubo-grafeno antes (a) e depois da fratura (b). Os átomos são coloridos pela tensão de von Mises. Em (a) o nanotubo visivelmente não contribuiu na dispersão de tensão.

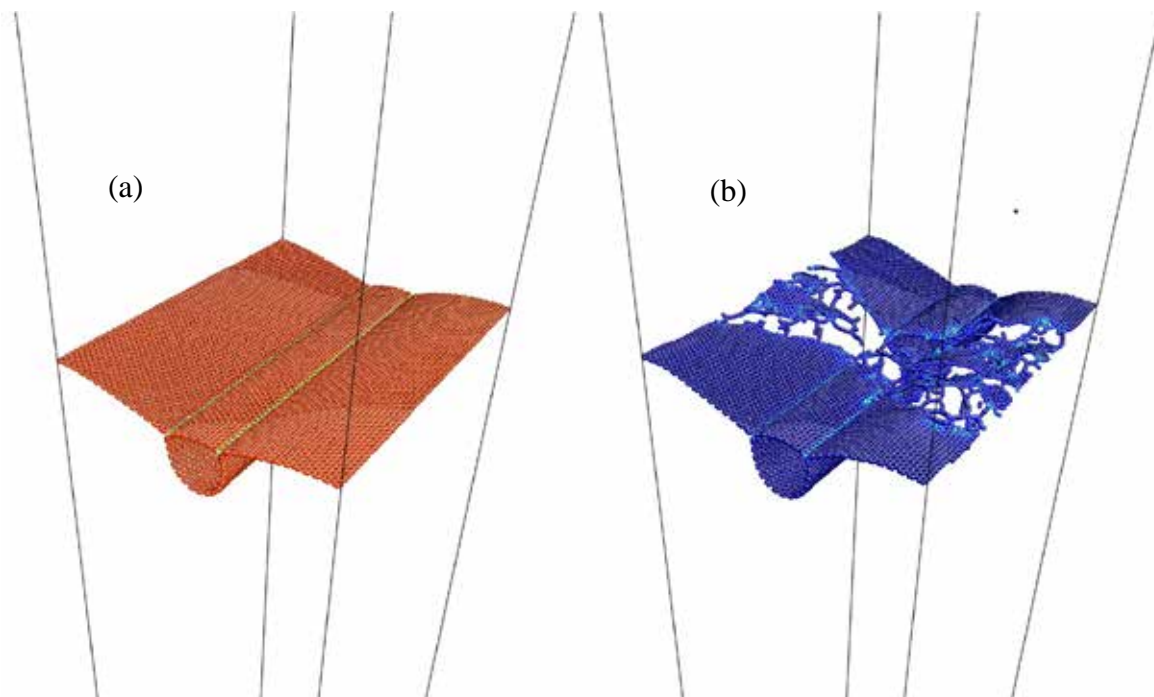


Figura 4.35 – Configurações atômicas de uma estrutura híbrida CNTG em um teste de tração uniaxial com a deformação aplicada paralelamente à linha de conexão nanotubo-grafeno antes (a) e depois da fratura (b). Em (a) o nanotubo visivelmente contribui na dispersão de tensão.

Os átomos são coloridos pela tensão de von Mises.

De posse de um melhor entendimento do efeito das interfaces sp^3 em nanoestruturas de carbono, o próximo passo foi utilizar a metodologia apresentada para a construção de híbridos CNTG na construção de uma estrutura que represente o grafeno *rebar*, onde um nanotubo suspenso age como reforço para o grafeno (Tour *et al.*, 2014). Como discutido anteriormente, verificou-se neste estudo experimental que a presença de nanotubos dispersos e covalentemente conectados às folhas de grafeno policristalino torna o material mais resistente do ponto de vista mecânico. Os nanotubos estão suspensos sobre as folhas e conectados nas suas extremidades às folhas de grafeno, tal que ambos tornam-se únicos. A partir das imagens experimentais deste trabalho (Figura 4.36), uma estrutura artificial foi proposta, de forma a conter as mesmas características do material; esta é apresentada na Figura 4.37.

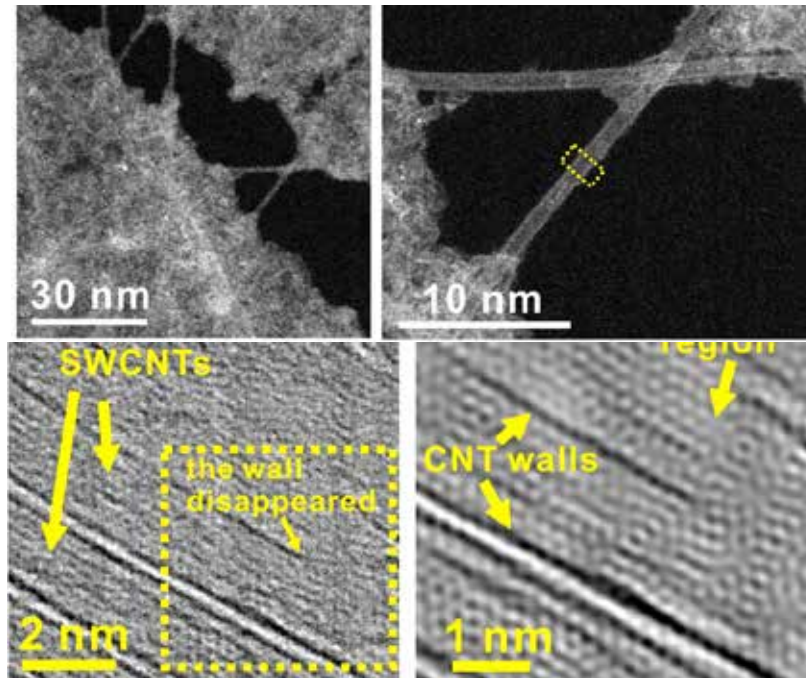


Figura 4.36 – Imagens experimentais mostrando nanotubos atuando como “ponte” entre domínios de grafeno após a ruptura destes (imagens superiores), e a forma como os nanotubos e as folhas de grafeno se unem (imagens inferiores). (Retirado de Tour *et al.*, 2014)

Esta estrutura foi proposta na tentativa de representar fielmente as observações do estudo experimental, ou seja, há nanotubos suspensos e conectando domínios distintos de grafeno, reforçando-os e impedindo sua quebra sob mais baixas deformações. Os nanotubos estão conectados ao grafeno por ligações covalentes sp^3 . Para averiguar se este conceito fundamental do grafeno rebar é coerente, introduziu-se na estrutura uma linha de defeitos ao longo do domínio de grafeno, assim efetivamente o dividindo em dois, conectados simultaneamente pelo próprio grafeno e pelo nanotubo. O mesmo foi então submetido à a realização do teste de tração uniaxial, com a deformação aplicada paralelamente à orientação do nanotubo. A Figura 4.38 mostra a curvas de tensão deformação da estrutura proposta e a distribuição relativa de tensão entre os domínios de grafeno e nanotubo.

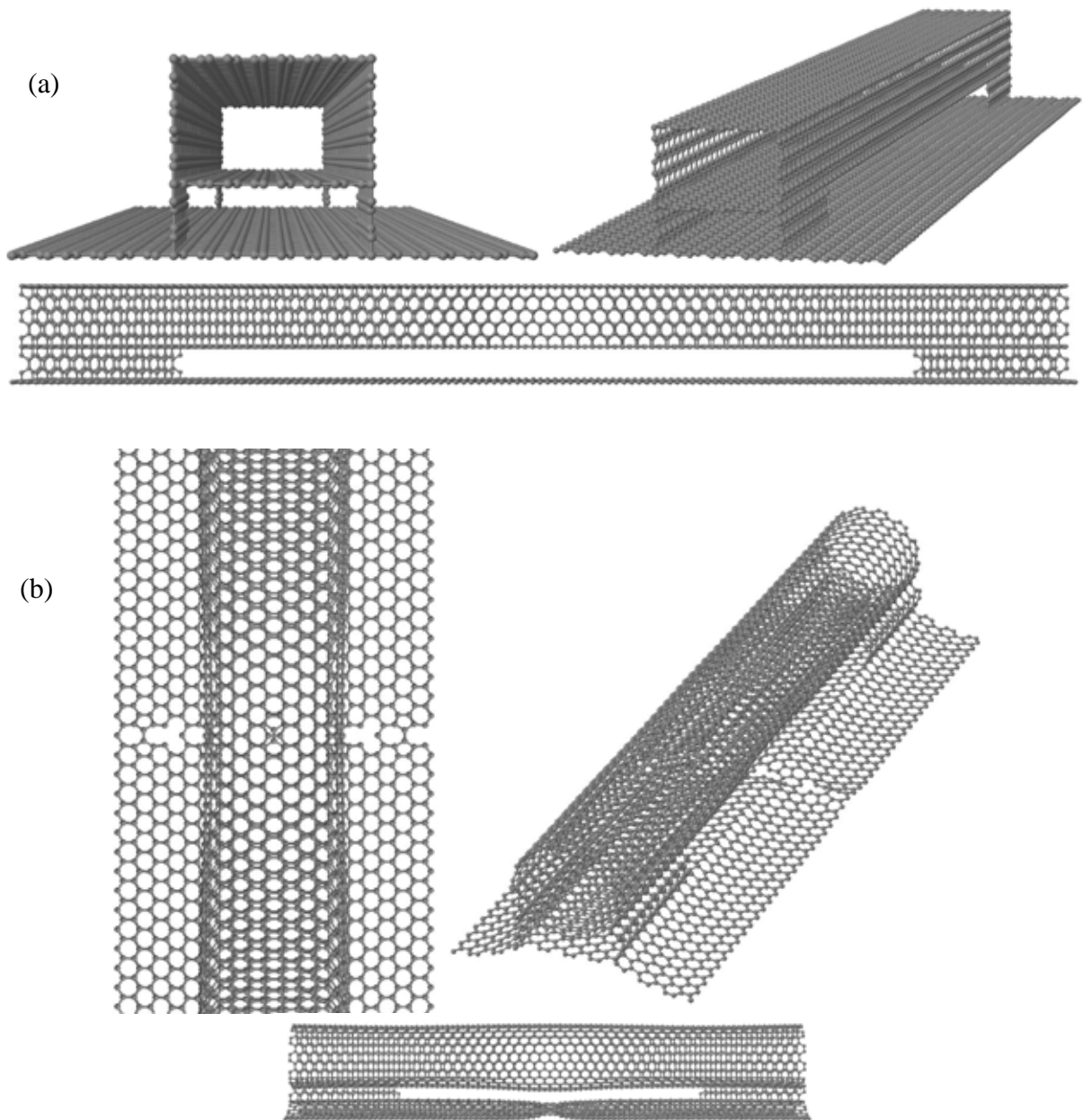


Figura 4.37 – Estrutura proposta para a descrição do contato entre grafeno e nanotubos representativo do grafeno *rebar*. Em (a) tem-se a estrutura inicial e em (b) a estrutura após a inserção de uma linha de defeitos no domínio do grafeno e pré-relaxação estrutural. Nota-se ao final o nanotubo atuando como uma “ponte” conectando os domínios de grafeno perfeito.

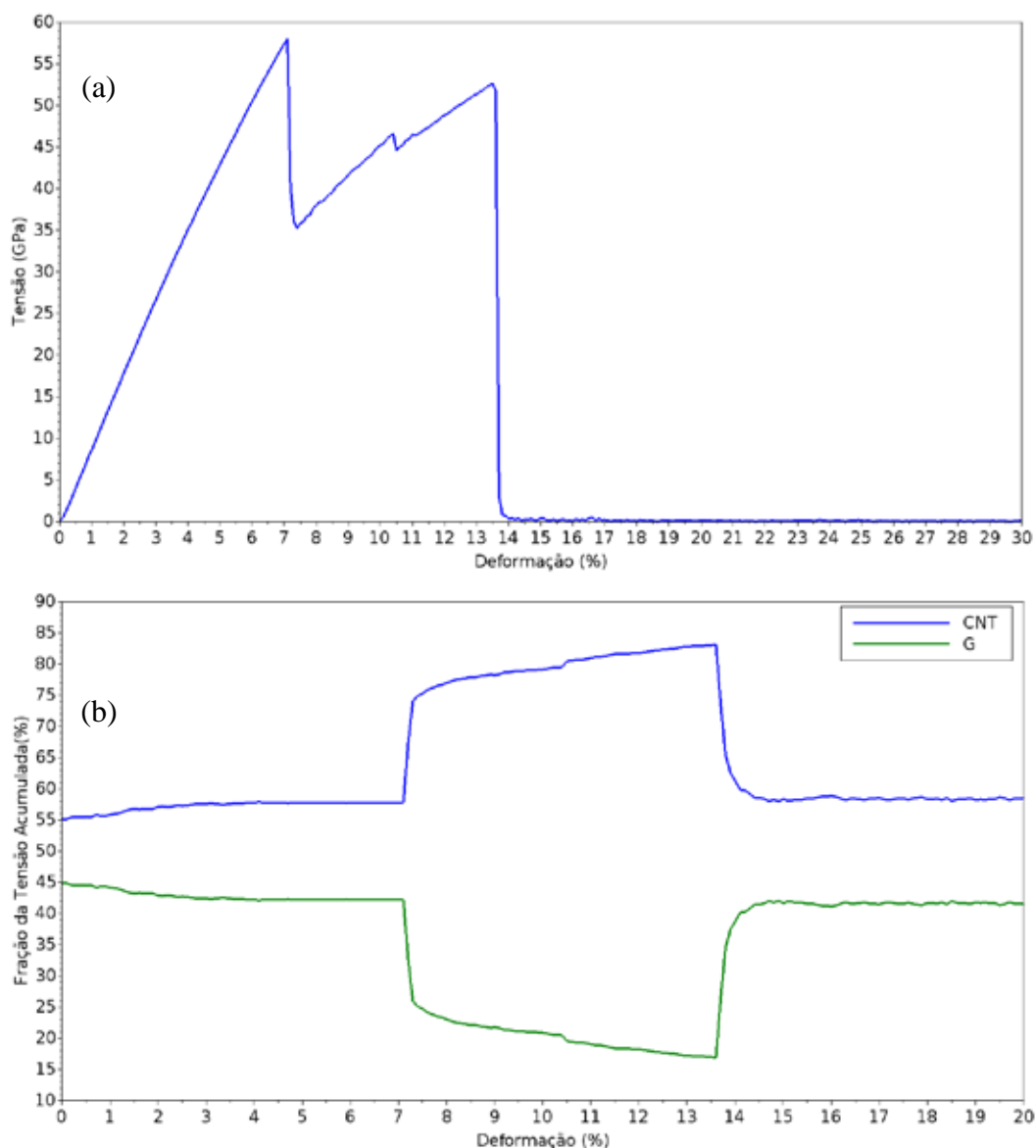


Figura 4.38 – (a) Curva de tensão-deformação para a estrutura proposta para o grafeno rebar e para a folha de grafeno defeituosa sozinha. Os dois picos se referem a fratura dos domínios de grafeno e nanotubo, respectivamente. (b) Distribuição de tensão nos domínios de grafeno e nanotubo ao longo do teste.

Analisando as curvas da Figura 4.38, podemos entender o comportamento da estrutura a medida que é deformada. No início, ambos os domínios suportam aproximadamente a mesma carga. Nota-se que o grafeno sozinho, contendo a linha de defeitos, romperia a ~6% de deformação. Este valor é típico de algumas configurações de grafeno policristalino (Grantab *et al.*, 2010). Porém, na estrutura híbrida, quando o grafeno rompe, a carga é transferida ao nanotubo, que sustenta a tensão mantendo a integridade do material. Quando este rompe, tem-se a fratura completa da estrutura. Podemos ver também que a presença do

nanotubo levou a uma deformação de ruptura muito superior (quase o dobro comparado ao grafeno).

A Figura 4.39 mostra as configurações em diferentes estados de deformação, onde pode-se verificar a confirmação do conceito do grafeno rebar, onde, após a fratura do grafeno, o nanotubo continua suportando a carga até este romper. Note a semelhança das configurações desta figura às imagens apresentadas no artigo original (Figura 4.36) do *Graphene Rebar*.

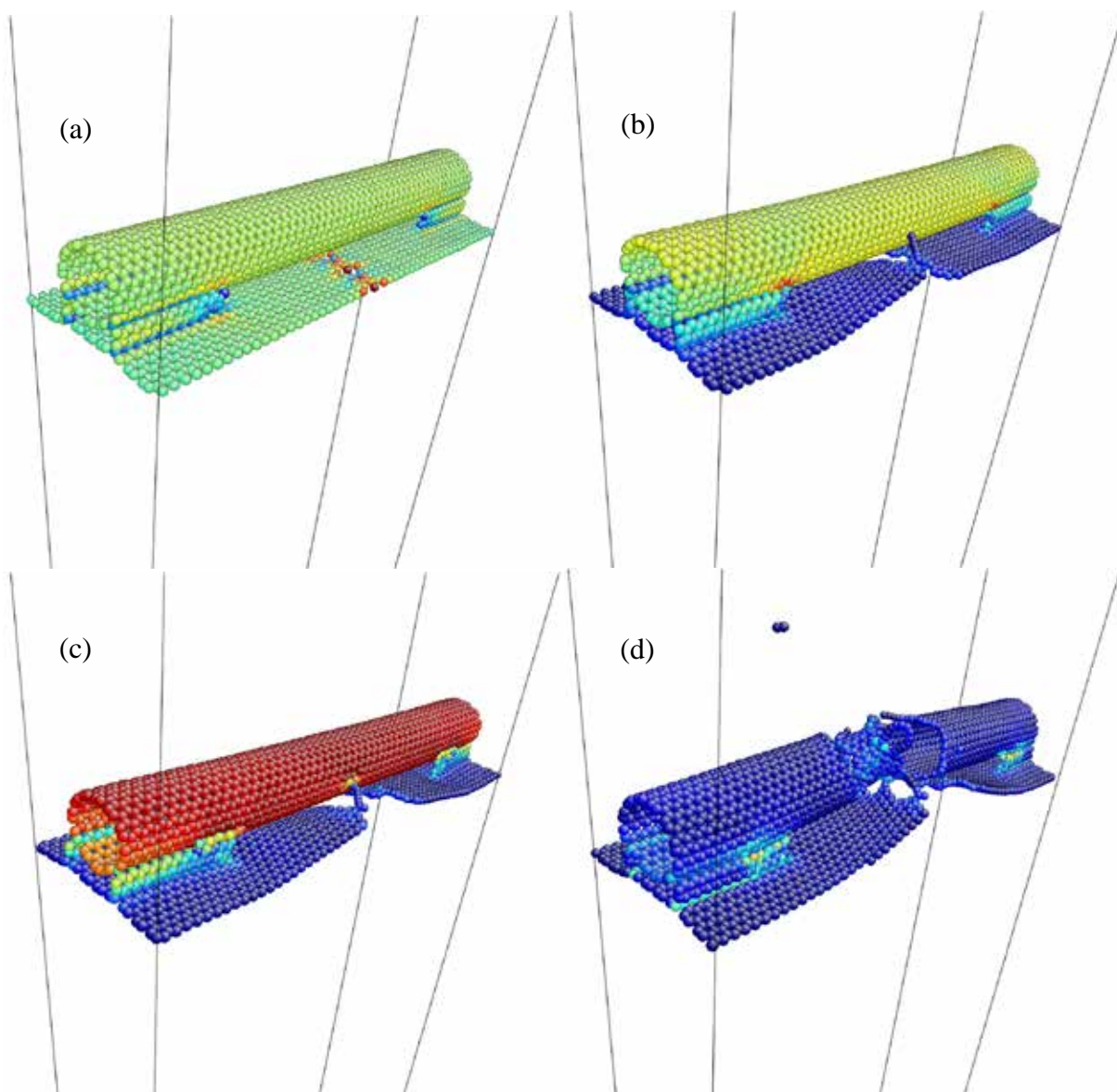


Figura 4.39 – Estrutura do grafeno rebar em diferentes estados de deformação: (a) inicial, relaxada, (b) no início e (c) logo após a fratura do grafeno e (d) após a fratura do nanotubo.

Esta estrutura proposta é simplificada, tanto em sua forma como o defeito que foi inserido, porém o conceito geral foi confirmado, e futuramente estruturas mais elaboradas, próximas a real (grafeno policristalino com presença de contornos de grão, diferentes orientações do nanotubo com relação ao grafeno, etc.), serão construídas e testadas.

4.4 Nanofilamentos de Diamante

Seguindo a linha de superestruturas abordada nas seções anteriores, foram propostas algumas estruturas combinando os nanofilamentos de diamante apresentados na seção 3.2.3 para a construção de estruturas bi-e-tridimensionais. As estruturas propostas para a conexão que une os nanofilamentos está ilustrada na Figura 4.40.

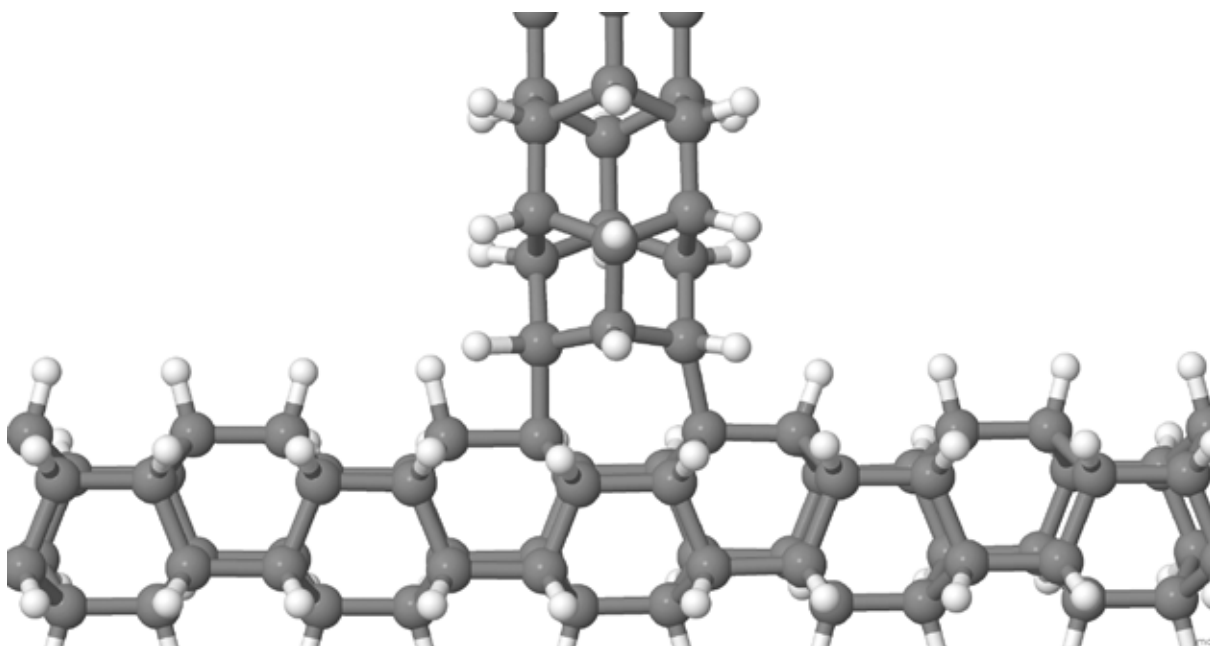


Figura 4.40 – Detalhe da conexão perpendicular entre os nanofilamentos, onde átomos de hidrogênio são substituídos por átomos de carbono de outro filamento.

Esta conexão proposta permite a criação de diversas estruturas ramificadas, com simetria hexagonal, à medida que cada nanofilamento pode conectar a outros dois saindo perpendicularmente em uma dada posição no filamento original. Desta forma podemos criar superestruturas semelhantes ao grafeno. Exemplos de estruturas criadas são mostradas na Figura 4.41.

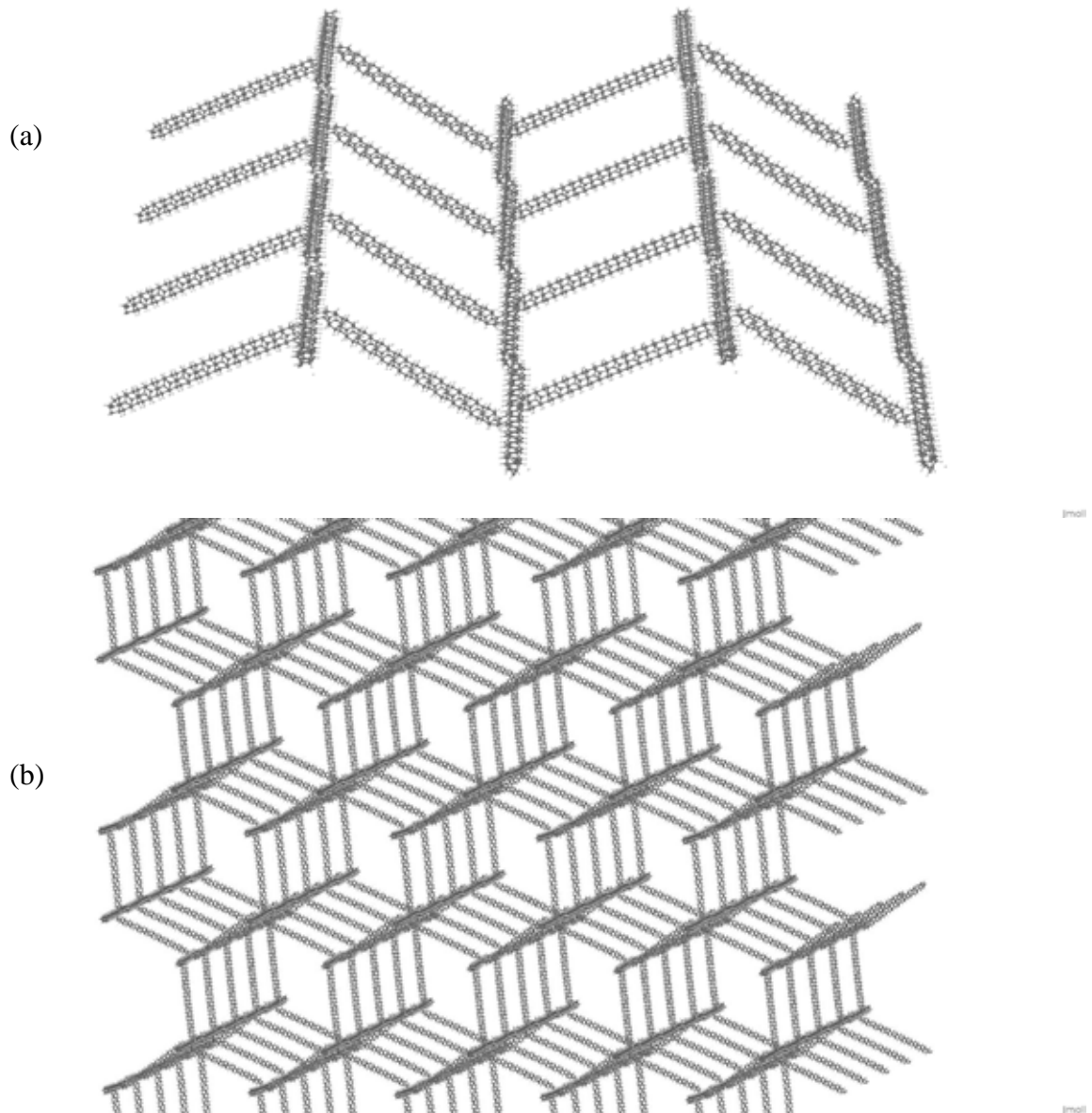


Figura 4.41 – Superestruturas bi-e-tridimensionais feitas a partir de nanofilamentos de diamante (*diamond nanowires*).

Após a otimização estrutural, as estruturas se mostraram estáveis, assumindo uma conformação geometricamente favorável, porém, com o aumento de temperatura nos testes seguintes, as estruturas apresentaram falhas irreversíveis, levando à separação dos filamentos, possivelmente atribuídas a alta rigidez do material (Figura 4.42).

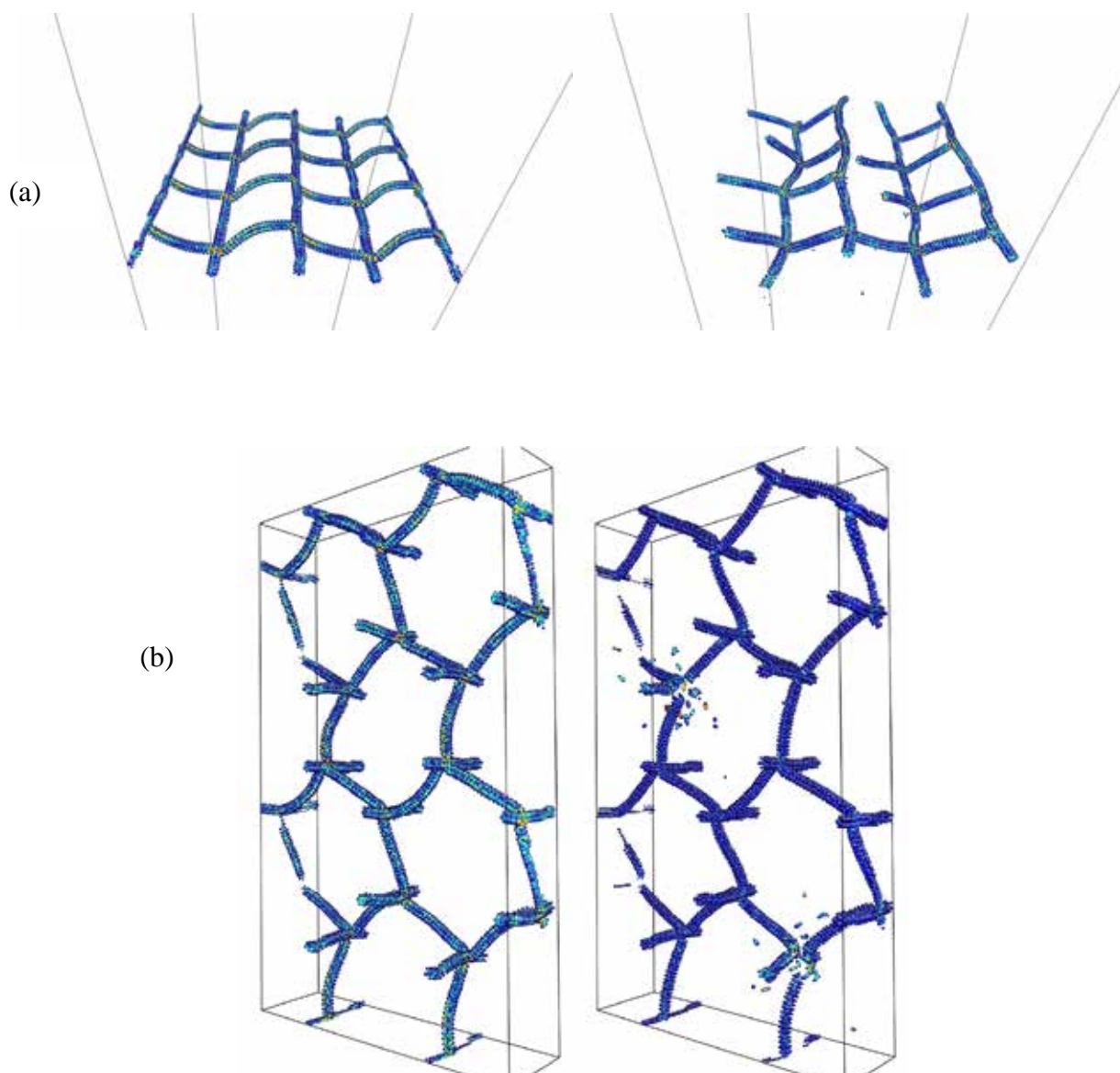


Figura 4.42 – Ilustração de falhas irreversíveis em superestruturas (a) bidimensionais e (b) tridimensionais.

Após este resultado, tendo em vista que as falhas ocorrem em ambos os casos na junção proposta anteriormente, foram estudadas alternativas a essa junção em testes em menor escala, variando-se a configuração de átomos de hidrogênio na junção para flexibilizar a estrutura (Figura 4.43), porém todas as configurações testadas falharam durante a etapa de aquecimento, apresentando falhas tanto na estrutura do filamento como na junção (Figura 4.44).

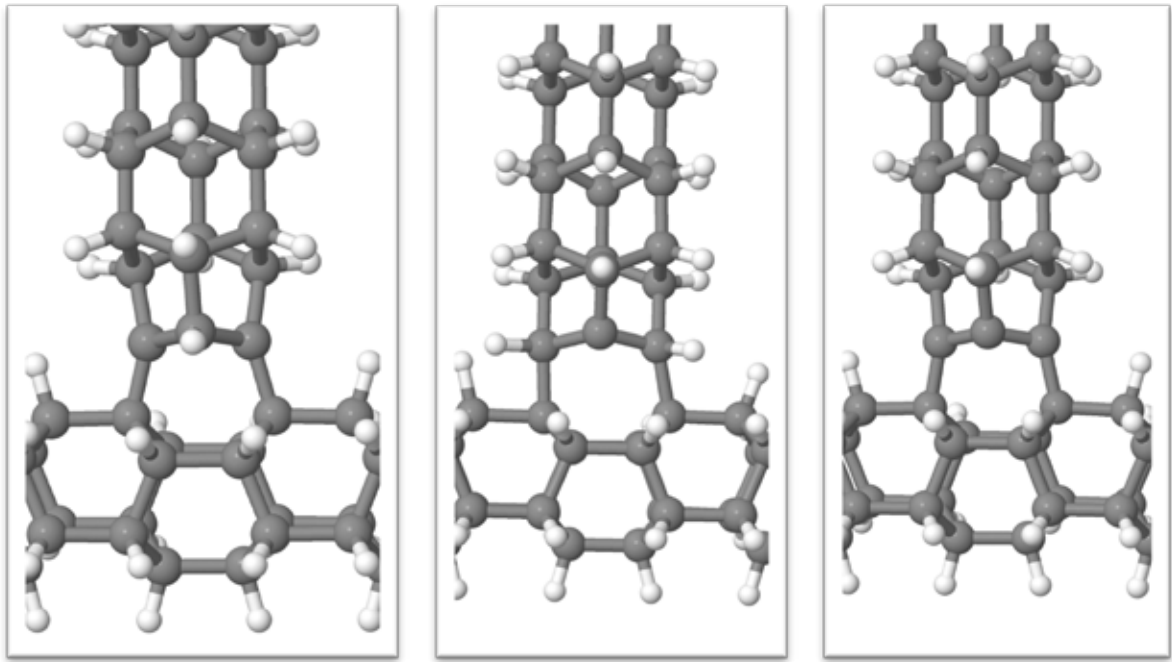


Figura 4.43 – Diferentes configurações dos átomos de hidrogênio na junção entre os nanofilamentos propostas para teste. Diferentes números de coordenação para os átomos de carbono foram testadas.

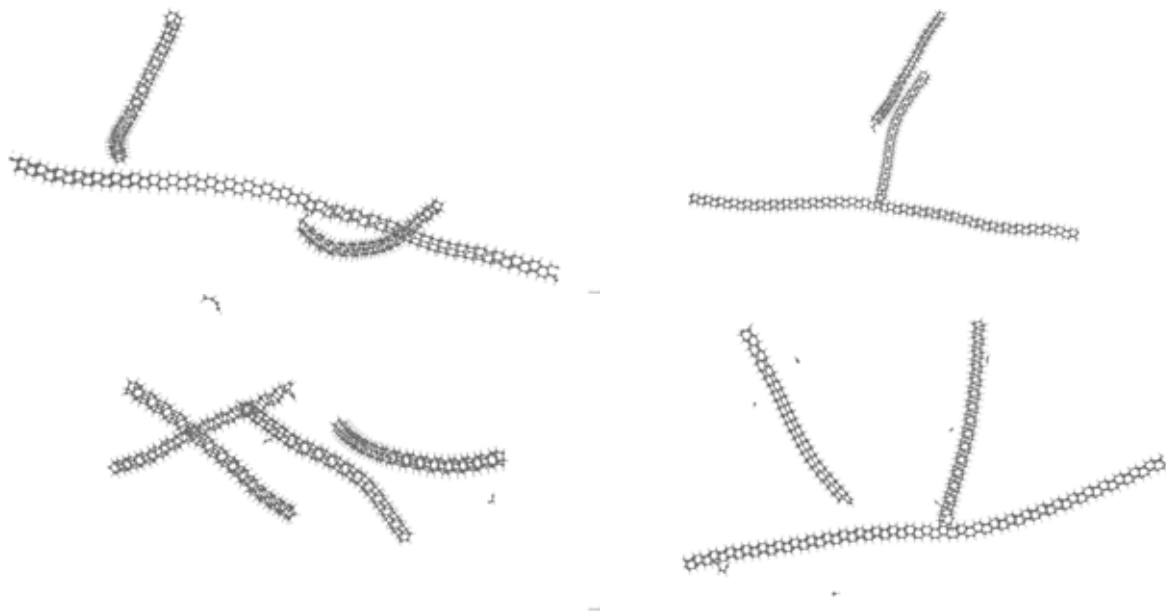


Figura 4.44 – Falhas apresentadas nos testes para determinar a viabilidade das novas junções .

Estes resultados por mais que sejam desencorajadores, elucidaram melhor as propriedades destes nanofilamentos quando utilizados em superestruturas. Não podemos ver estes resultados como definitivos na avaliação do potencial do material-base na criação de nanoestruturas mais complexas. Sua alta rigidez pode ser vista como o maior desafio a ser superado na aplicação de nanofilamentos em superestruturas, porém o potencial existe. Futuramente, novas conexões e configurações serão testadas, além de variações na metodologia empregada. É possível que estruturas viáveis sejam encontradas nestes estudos futuros.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho mostrou a grande versatilidade do carbono na criação de nanoestruturas, a exemplo das três classes distintas que foram estudadas, cada uma com suas peculiaridades, porém todas com propriedades interessantes para aplicações tecnológicas.

As estruturas formadas por anéis de nanotubos, propostas neste trabalho buscando uma estrutura que pudesse atingir maiores dimensões, apresentou propriedades muito interessantes, se aproveitando das características do nanotubo para atingir uma resistência mecânica considerável, ao mesmo tempo em que tem como destaque sua excelente elasticidade. Suas propriedades devem instigar pesquisadores a buscar métodos de síntese, buscando a aplicação destas estruturas em compósitos para melhorar a resistência mecânica de materiais, no desenvolvimento de sensores e dispositivos nanoeletromecânicos, ou em geral, aplicações que requerem um material resistente, leve e flexível.

Os testes com híbridos nanotubo-grafeno permitiram aprofundar o entendimento sobre como interfaces sp^3 conectando os domínios afetam as propriedades mecânicas de estruturas como um todo, um resultado que será de valor para futuros estudos de estruturas híbridas. Também pode-se observar a prova do conceito básico do grafeno *rebar*, onde nanotubos servem como reforço estrutural em folhas de grafeno policristalino (neste estudo, simplificado pela criação de linhas de defeitos na estrutura), permitindo a formação de folhas de maiores dimensões, mantendo a estabilidade mecânica do material.

Em geral, estes resultados ressaltam o valor do uso da ciência de materiais computacional para a pesquisa científica, tanto para o desenvolvimento de novos materiais de alto desempenho como para melhor entender aqueles já existentes. Os materiais estudados apresentam grande potencial de aplicação prática, e certamente motivarão novos estudos, experimentais ou teóricos.

Em trabalhos futuros poderão ser explorados diversos fatores:

- Estudo de possíveis processos de síntese de anéis e formação de correntes e grades;
- Estudo de novas estruturas 3D a base de anéis;

-
- Estudo de diferentes formas de estabilizar elos de correntes de grande diâmetro, evitando a ocorrência das dobras (por exemplo, inserindo algum material de forma a preencher o volume interno ao anel);
 - Testes mecânicos na presença de gases;
 - Estudo do comportamento das nanogrades em simulações de estudo de impacto de projéteis, visando aplicação em sistemas de proteção contra impacto (exemplo, coletes a prova de balas);
 - Estudo do grafeno rebar com grafeno policristalino;
 - Estudo das propriedades térmicas e eletrônicas do grafeno rebar, verificando se os nanotubos podem contribuir no transporte de elétrons e vibrações, além de atuar como reforço estrutural, melhorando as propriedades do grafeno policristalino;
 - Estudo de novas superestruturas baseadas em nanofilamentos de diamante.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Boehm, H. P.; Clauss, A.; Fisher, G.; Hofmann, U. **Surface Properties Of Extremely Thin Graphite Lamellae**, 1962.

Cardarelli, François. **Materials Handbook: A Concise Desktop Reference**. Springer Science & Business Media, 2008.

De Volder, M. F. L.; Tawfick, S. H.; Baughman, R. H.; Hart, A. J. **Carbon Nanotubes: Present And Future Applications**. Science, 339, 535-539, 2013.

Dresselhaus, M. S.; Dresselhaus, G.; Saito, R. **Physics Of Carbon Nanotubes**. Carbon 33.7. 883-891, 1995.

Enterprises, S. **Scilab: Free And Open Source Software For Numerical Computation**. Scilab Enterprises, Orsay, France, 3, 2012.

Fitzgibbons, T. C., *et al.* **Benzene-derived carbon nanothreads**. Nature materials 14.1: 43-47. 2015.

Frondel, Clifford, Marvin, Ursula B. **Lonsdaleite, A Hexagonal Polymorph Of Diamond**. 1967.

Frenkel, D.; Smit, B. **Understanding Molecular Simulation: From Algorithms To Applications. Vol. 1**. Academic Press, 2001.

Geim, A. K. **Graphene: Status And Prospects**. Science, V. 324, N. 5934, P. 1530-1534, 2009.

Georgakilas, V.; Perman, J. A.; Tucek, J.; Zboril, R. **Broad Family Of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, And Applications Of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, And Combined Superstructures**. *Chemical Reviews*, 115(11), 4744-4822, 2015.

Jmol: An Open-Source Java Viewer For Chemical Structures In 3d. <http://www.jmol.org/>

Grantab, R.; Shenoy, V. B.; Ruoff, R. S. **Anomalous Strength Characteristics Of Tilt Grain Boundaries In Graphene**. Science, 330(6006), Pp.946-948, 2010.

Iijima, S.; Ichihashi, T. **Single-Shell Carbon Nanotubes Of 1-Nm Diameter**. Nature, N°363, 603-605, 1993.

Krebs, R. E. **The History And Use Of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide**, 2 Edição, Greenwood Press, London, 2006.

Kroto, H. W. *et al.* **C 60: Buckminsterfullerene**. Nature, V. 318, N. 6042, P. 162-163, 1985.

Lee, J. U.; Yoon, D.; Cheong, H. **Estimation Of Young's Modulus Of Graphene By Raman Spectroscopy**. Nano Letters. 12(9):4444–4448, 2012.

Lee, C.; Wei, X. D.; Kysar, J. W.; Hone, J. **Measurement Of The Elastic Properties And Intrinsic Strength Of Monolayer Graphene**. Science. 321(5887):385–8, 2008

Li, J. **Atomeye: An Efficient Atomistic Configuration Viewer. Modelling And Simulation In Materials Science And Engineering**, 11(2), 173, 2003.

Liu, F.; Ming, P.; Li, J. **Ab Initio Calculation Of Ideal Strength And Phonon Instability Of Graphene Under Tension**. Phys Rev B;76:064120, 2007.

Lv, R.; Cruz-Silva, E.; Terrones, M. **Building Complex Hybrid Carbon Architectures By Covalent Interconnections: Graphene–Nanotube Hybrids And More**. ACS Nano, 8(5), 4061-4069, 2014.

Krive, I. V.; Robert I. S.; Jonson, M. **Carbon “Peapods”—A New Tunable Nanoscale Graphitic Structure (Review)**. Low Temperature Physics. 32.10: 887-905. 2006.

Machado, A. S.; Maroudas, D.; Muniz A. R. **Tunable Mechanical Properties Of Diamond Superlattices Generated By Interlayer Bonding In Twisted Bilayer Graphene**. Applied Physics Letters; 103:013113, 2013.

Martin, R. M. **Electronic Structure: Basic Theory And Practical Methods**. Cambridge University Press, 2004.

Noorden, R. V. **The Trials Of New Carbon**. Nature, 469, 14-16, 2011.

Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. **Electric Field Effect In Atomically Thin Carbon Films**. Science, 306, 666-669, 2004.

Novoselov, K. S.; Fal, V. I.; Colombo, L.; Gellert, P. R.; Schwab, M. G.; Kim, K. **A Roadmap For Graphene**. Nature, 490, 192-200, 2012.

Pei Q. X.; Zhang Y. W.; Shenoy V. B. **A Molecular Dynamics Study Of The Mechanical Properties Of Hydrogen Functionalized Graphene**. Carbon 48(3):898–904, 2010.

Plimpton, S.; Crozier, P.; Thompson, A. **Lammps-Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator**. Sandia National Laboratories, 18, 2007.

Rapaport, D. C. **The Art Of Molecular Dynamics Simulation**. Cambridge University Press, 2004.

Scientific American. **Can Oil Be Recycled?**. Acessado Dia 15/09/2015 em:

<http://www.scientificamerican.com/article/can-oil-be-recycled/>

Scientific American. **Coal Poses Climate Catastrophe As "Peak Oil" Approaches**.

Acessado Dia 15/09/2015 em: <http://www.scientificamerican.com/article>

[/can-oil-be-recycled/](#)

Sharon, M.; Sharon, M. **Carbon Nano Forms And Applications**. McGraw-Hill Professional, 2010.

Stuart, S. J.; Tutein, A. B.; Harrison, J. A. **A Reactive Potential For Hydrocarbons With Intermolecular Interactions**. The Journal Of Chemical Physics, N°112, 6472-6486. 2000.

Tour, J. M.; Yan, Z.; Peng, Z.; Casillas, G.; Lin, J.; Xiang, C.; Zhou, H. **Rebar Graphene**. Acs Nano, 8(5), 5061-5068. 2014.

Umemoto, K. *et al.* **Body-Centered Tetragonal C 4: A Viable Sp³ Carbon Allotrope**. Physical Review Letters, V. 104, N. 12, P. 125504, 2010.

WenXing, B.; Changchun, Z.; Wanzhao, C. **Simulation Of Young's Modulus Of Single-Walled Carbon Nanotubes By Molecular Dynamics**. Physica B;352:156–163, 2004.

West, K. **Carbon Chemistry**. 1 Edição, Chelsea House, New York, 2008.

Zandiatashbar, A.; Lee, G. H.; An, S. J.; Lee, S.; Mathew, N.; Terrones, M.; ... & Koratkar, N. **Effect of defects on the intrinsic strength and stiffness of graphene**. Nature communications, 5, 2014.

Zhao, H.; Min, K.; Aluru, N. R. **Size And Chirality Dependent Elastic Properties Of Graphene Nanoribbons Under Uniaxial Tension**. Nano Letters. 9:3012–5, 2009.